

Vers la simulation de polymères cristaux liquides auxétiques

par

Étienne Cuierrier

Mémoire présenté au département de chimie
en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

FACULTÉ des SCIENCES
UNIVERSITÉ de SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, Janvier 2018

Le 20/01/2018

le jury a accepté le mémoire d'Étienne Cuierrier dans sa version finale.

Membres du jury

Professeur Armand Soldera
Directeur de recherche
Département de chimie

Professeur André D. Bandrauk
Membre interne
Département de chimie

Professeur Patrick Ayotte
Président rapporteur
Département de chimie

Il ne faut pas croire tout ce qu'on dit sur internet.
-Abraham Lincoln

SOMMAIRE

Les matériaux auxétiques ont la propriété contre-intuitive de s'élargir dans les directions perpendiculaires d'un étirement. Ils montrent potentiellement d'excellentes propriétés mécaniques, mais le défaut est que les structures synthétiques actuelles sont basées sur le niveau macroscopique, ce qui causent une porosité importante et diminue les propriétés mécaniques. Une hypothèse est qu'un mécanisme auxétique basé sur l'échelle moléculaire serait une méthode pour éviter ce problème, cependant aucune molécule ou structure organique auxétique n'a été synthétisée.

Les polymères cristaux liquides du groupe de Griffin à Georgia Tech montrent un fort potentiel d'être auxétiques, néanmoins, en 2017, leurs différents matériaux ne montrent pas cette propriété. Le but de cette maîtrise est d'établir une méthode de simulation de polymères cristaux liquides potentiellement auxétiques, afin de trouver les paramètres favorisant ce comportement. La finalité du projet serait de présenter ces résultats à des groupes expérimentalistes, pour en effectuer la synthèse. Ces matériaux sont potentiellement extrêmement résistants, pouvant servir de fibre haute performance pour des applications dans des conditions extrêmes.

Le premier chapitre de ce mémoire est dédié aux polymères cristaux liquides, traitant des différents types, des mésophases possibles et de leurs propriétés. L'emphase est particulièrement portée sur les polymères cristaux liquides auxétiques. Les systèmes d'intérêt pour ce projet y sont décrits plus amplement. Le deuxième chapitre est consacré aux techniques de simulation et numériques utilisées dans cette étude, telles que les méthodes *ab initio* et de dynamique moléculaire. Les avantages et limitations des approches y sont présentés. Finalement, le troisième et dernier chapitre est dédié aux résultats obtenus, comme les paramètres du champ de forces obtenus, les observations reliées aux simulations par dynamique moléculaire et à la caractérisation des systèmes étudiés. Nous avons ainsi montré l'obtention d'une phase smectique A, puis smectique B à partir d'un système fondu, ce qui est, au meilleur de nos connaissances, une première dans le domaine de la simulation de polymères cristaux liquides. Cette observation rend attrayante la nouvelle méthode utilisée, qui consiste à

paramétriser le champ de forces par des calculs quantiques pour des polymères cristaux liquides. Il y a cependant encore voie à de nombreuses améliorations possibles, puisque les transitions de phase sont à des températures très élevées (700K) et les simulations sont souvent instables.

Mots-clés : matériaux auxétiques, polymères cristaux liquides, dynamique moléculaire à gros grains, hybride Gay-Berne/Lennard-Jones, transition de phase, phases smectiques.

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier mon superviseur de maîtrise, le professeur Armand Soldera, pour son enthousiasme, ses voies de solutions et d'avoir le succès de ses étudiants à coeur. Je veux aussi remercier les professeurs membres du jury, Patrick Ayotte et André D. Bandrauk.

Je souhaite remercier mes collègues de laboratoire pour leur aide, ainsi que toutes les autres personnes du département de chimie de l'Université de Sherbrooke qui ont rendu mon parcours universitaire agréable.

Je voudrais également remercier ma famille, pour m'avoir soutenu durant mes études.

Pour le financement, je remercie le Conseil de la recherche en sciences naturelles et génie (CRSNG) et Hydro-Québec. Ce projet n'aurait pas pu être réalisé sans les plateformes de calcul haute performance de Calcul Canada et Calcul Québec, en particulier le super ordinateur Mammouth de l'Université de Sherbrooke et l'analyste Huizhong Lu.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	ii
REMERCIEMENTS	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES ABRÉVIATIONS	vii
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	ix
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : Les polymères cristaux liquides	3
1.1 Définitions	3
1.2 Phases liquides cristallines	5
1.3 Stabilité	6
1.4 Modèles théoriques	8
1.4.1 Tiges rigides	9
1.4.2 Interactions pour orienter les mésogènes	9
1.4.3 Chaînes flexibles	11
1.5 Élastomères cristaux liquides	14
1.6 Phénomène auxétique	15
1.6.1 Définition	15
1.6.2 Structures moléculaires propices au comportement auxétique	16
1.6.3 Propriétés mécaniques et applications	21
1.7 Description du projet de maîtrise	21
CHAPITRE 2 : Méthodologie	24
2.1 Calcul numérique	24
2.1.1 Erreurs numériques	24
2.1.2 Complexité algorithmique	27
2.1.3 Calcul parallèle	28
2.2 Calcul quantique <i>ab initio</i>	30
2.2.1 Méthode Hartree-Fock	31
2.2.2 Théorie des perturbations et modèle de Møller-Plesset	32
2.3 Dynamique moléculaire	33
2.3.1 Évolution dans le temps	34
2.3.2 Champs de forces	36
2.3.3 Limite périodique	45

2.3.4	Ergodicité	47
2.3.5	Erreurs aléatoires	48
2.4	Choix de la méthode pour le projet	50
2.4.1	Étapes du projet	52
2.4.2	Limitations de la méthode	53
CHAPITRE 3 : Résultats et discussion		56
3.1	Paramétrisation du champ de forces	56
3.1.1	Approche computationnelle	56
3.1.2	Paramètres liants	57
3.1.3	Paramètres non liants	63
3.1.4	Conclusion pour le champ de forces	70
3.2	Dynamique moléculaire	72
3.2.1	Construction du système	72
3.2.2	Détails computationnels	73
3.2.3	Résultats à différentes températures	79
3.2.4	Refroidissement	87
Conclusion		111
Bibliographie		113

LISTE DES ABRÉVIATIONS

LCP	Polymères cristaux liquides
MCLCP	Polymères cristaux liquides de type chaîne principale
SCLCP	Polymères cristaux liquides de type chaîne latérale
SmA	Smectique A
SmC	Smectique C
T_g	Température de transition vitreuse
T_m	Température de fusion
PO	Paramètre d'ordre
DM	Dynamique moléculaire
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
HF	Hartree-Fock
SCS	<i>Spin-component scaling</i>
MP2	Théorie de Møller–Plesset de second degré
RI	Résolution de l'identité
GB	Gay-Berne
LJ	Lennard-Jones
OPLS	<i>Optimized Potential for Liquid Simulation</i>
MSD	Déplacement quadratique moyen
RDF	Fonction de distribution radiale
MPI	<i>Message Passing Interface</i>
CPU	<i>Central Processing Unit</i>
GPU	<i>Graphical Processing Unit</i>

LISTE DES TABLEAUX

1	Paramètres Gay-Berne originaux	41
2	Paramètres pour les termes d'élongations	60
3	Paramètres pour les termes de la flexion des angles	61
4	Paramètres pour les termes de la torsion	63
5	Paramètres Lennard-Jones obtenus par l'ajustement des moindres carrés des résultats MP2	65
6	Paramètres Gay-Berne obtenus par l'ajustement des moindres carrés des résultats MP2	69
7	Paramètres Gay-Berne utilisés pour les simulations	69

LISTE DES FIGURES

1	Structure du Kevlar TM	4
2	Principaux types de polymères cristaux liquides	4
3	Phases nématique, smectiques A et C d'un polymère cristaux liquides de type chaîne principale avec partie flexible	5
4	Effet sur la linéarité d'un nombre pair ou impair de carbones dans une molécule	7
5	Énergie libre en fonction du paramètre d'ordre selon la théorie de Maier-Saupe	10
6	Chaîne avec des épingles à cheveux	11
7	Modèle semi-flexible pour un polymère cristaux liquides de type chaîne principale	12
8	Exemple d'un élastomère cristaux liquides de type chaîne principale	13
9	La forme polydomaine et monodomaine d'un élastomère cristaux liquides	14
10	Exemple typique d'une courbe contrainte-déformation d'un élastomère cristaux liquides	15
11	Comparaison de l'effet d'un étirement uniaxial selon le coefficient de Poisson	17
12	Étirement uniaxial d'une structure de type alvéole rentrante	17
13	Structure de la (1,4)reflexyne	18
14	Mécanisme du comportement auxétique d'un polymère cristaux liquides	20
15	Exemple d'un polymère cristaux liquides du groupe de Griffin	20
16	Polymères cristaux liquides choisis pour le projet	22
17	Exemple de différentes complexités algorithmiques	26
18	Illustration de la loi d'Amdahl	29
19	Illustration du théorème de Nyquist-Shannon	35
20	Exemple du potentiel Lennard-Jones pour différents paramètres	38
21	Configurations orthogonales du potentiel Gay-Berne	40
22	Effet des paramètres sur le potentiel Gay-Berne	42
23	Interactions liantes dans un champ de forces	43
24	Exemple du comportement de l'énergie potentielle pour la rotation d'un angle dièdre	44
25	Limite périodique	45
26	Une limitation des limites périodiques sur la représentation d'une longueur d'onde	46
27	Correlation dans le déplacement d'une araignée	49
28	Représentation du polymère cristaux liquides par des ellipsoïdes et des sphères	51
29	Paramètres liants à calculer pour le champ de forces du polymère cristaux liquides	58
30	Résultats <i>ab initio</i> et courbes d'ajustement pour les élongations	59
31	Résultats <i>ab initio</i> et courbes d'ajustement pour les angles de flexion	60
32	Résultats <i>ab initio</i> et courbes d'ajustement pour les angles de torsion	62
33	Résultats <i>ab initio</i> et courbe d'ajustement Lennard-Jones pour le méthane	64
34	Résultats <i>ab initio</i> , sa moyenne, courbes d'ajustement Gay-Berne et les courbes des paramètres utilisés lors de la dynamique molécules pour les configurations orthogonales de la partie longitudinale	66

35	Résultats <i>ab initio</i> , sa moyenne, courbes d'ajustement Gay-Berne et les courbes des paramètres utilisés lors de la dynamique molécules pour les configurations orthogonales de la partie latérale	67
36	Exemple d'un système de polymère cristaux liquides étudié dans le projet	73
37	Exemple d'une distribution d'angles dièdres des chaînes des polymères cristaux liquide	76
38	Paramètres d'ordre nématique ($\langle S \rangle$), SmA ($\langle \tau_1 \rangle$) et l'énergie potentielle non liante ($U_{non-liant}$) en fonction de la température	80
39	Ratio d'angles dièdres trans à différentes températures.	83
40	Déplacement quadratique moyen pour les ellipsoïdes à différentes températures	84
41	Déplacement quadratique moyen pour les ellipsoïdes dans les différentes directions à 600K	84
42	Déplacement quadratique moyen pour les CH ₂ à différentes températures	86
43	Configurations ayant eu des problèmes de stabilité	88
44	Configurations 3 et 8 à 800K et 400K	89
45	Paramètres d'ordre, énergie non liante et ratio de torsions trans en fonction de la température	91
46	Distance intercouche en fonction de la température pour la configuration 3	93
47	Distance moyenne entre les extrémités de chaînes	94
48	Nombre moyen de défauts de type épingle à cheveux pour la configuration 3	96
49	Distribution de tailles d'agrégats à différentes températures pour la configuration 3	97
50	Représentation des agrégats dans la configuration 3 à 400K	97
51	Taille moyenne des agrégats en fonction de la température	98
52	Distribution de tailles d'agrégats à différentes températures pour la configuration 8	99
53	Méga-agrégat présent dans la configuration 8	100
54	Fonction de distribution radiale à différentes températures pour la configuration 3	101
55	Structure hexagonale des centres de masse dans une couche de la configuration 3 à 400K	102
56	Fonction de distribution radiale à différentes températures pour la configuration 8	103
57	Déplacement quadratique moyen des ellipsoïdes pour différentes températures de la configuration 3	104
58	Déplacement quadratique moyen des ellipsoïdes pour différentes températures de la configuration 8	104
59	Déplacement quadratique moyen des ellipsoïdes dans les différentes directions à 600K pour la configuration 3	106
60	Déplacement quadratique moyen des CH ₂ pour différentes températures de la configuration 3	107
61	Déplacement quadratique moyen des CH ₂ pour différentes températures de la configuration 8	107
62	Configuration 5 du système ayant 10 monomères pour une température de 400K	108

INTRODUCTION

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés toujours améliorées est un aspect important des nouvelles technologies. L'un des types de matériaux hautes performances attirant l'intérêt est les polymères cristaux liquides. Ces structures combinent les propriétés de ses deux composantes en plus de nouvelles émergentes. Nous n'avons qu'à penser au KevlarTM, un polymère cristaux liquides qui a eu un impact majeur pour des applications de protection grâce à la synergie entre les connexions entre les mésogènes et leur orientation. Des structures potentiellement plus efficaces sont les matériaux auxétiques, qui montrent la propriété contre-intuitive de s'élargir lorsqu'étirés ou de se densifier lors d'une compression uniaxiale. La densification rend ces matériaux encore plus résistants sous un choc. La plupart des structures auxétiques sont basées sur l'échelle macroscopique ou microscopique (tel que l'alvéole rentrante) et ont le défaut majeur d'être très poreuses. Un mécanisme auxétique moléculaire pourrait diminuer ce problème, cependant aucune molécule organique auxétique n'a été synthétisée jusqu'à présent.

Le groupe de Griffin à Georgia Tech a développé des polymères cristaux liquides potentiellement auxétiques dans le but de créer des fibres très résistantes. Cependant, l'élargissement du matériau lors d'un étirement n'a toujours pas été observé expérimentalement. La structure de leurs polymères cristaux liquides est basée sur la combinaison d'une partie longitudinale, permettant la phase liquide cristalline et d'une latérale, qui lors d'un étirement, pivote pour pousser les chaînes voisines.

Le but d'une étude par simulation est d'apporter certaines explications pour mieux comprendre l'absence d'auxétisme et alors, de guider les futures synthèses. En 2005, Aldred et Moratti à Cambridge ont montré que 5 phényles sont nécessaires dans la partie latérale pour observer un comportement auxétique par dynamique moléculaire. Cependant, il demeure plusieurs questions sans réponse : quels sont les effets de la température, de la contrainte appliquée et de la longueur de la chaîne flexible du polymère ? Ce projet va tenter d'apporter des réponses à ces questions, en utilisant une méthode hybride Gay-Berne/Lennard-Jones, inspirée par les travaux du groupe de Wilson à Durham. Cette méthode permet d'approximer les parties rigides par des ellipsoïdes, afin d'étudier

des dynamiques plus longues et des systèmes plus gros. Sans cette approximation, la simulation de polymères cristaux liquides est très difficile.

La première étape du projet de maîtrise consiste à déterminer les paramètres du champ de forces hybride à l'aide des calculs *ab initio*. Au meilleur de mes connaissances, l'utilisation de paramètres provenant de calculs quantiques est une première pour la simulation de polymères cristaux liquides. Cette partie a été accomplie durant la maîtrise. Cependant, il y a des limitations majeures, dont la plus importante est que les paramètres représentent approximativement les molécules, ces dernières n'étant pas des ellipsoïdes. Par la suite, une simulation par dynamique moléculaire pour la chaîne de contrôle (sans la partie latérale) a été effectuée. Celle-ci montre un résultat surprenant : la formation spontanée des mésophases smectique A puis smectique B. Ce comportement ne semble jamais avoir été observé pour une simulation de polymères cristaux liquides. En plus, la paramétrisation provient de calculs quantiques et n'a pas été optimisée pour obtenir ces mésophases. Celles-ci sont caractérisées par diverses méthodes et montrent un degré d'ordre excellent.

Durant mon projet de maîtrise, l'étude du comportement auxétique n'a pas pu être réalisée, donc les résultats de ce mémoire sont majoritairement un développement de méthodes et de preuves de concepts. De ce fait, des possibilités attrayantes s'offrent pour de futures recherches. À court terme, la stabilité des simulations doit être améliorée. Seulement 2 configurations sur 8 initiales ont été trouvées stables. Une hypothèse est que le système est trop petit, ce qui peut causer des problèmes du respect de la convention de l'image minimum. Augmenter la taille du polymère semble être une avenue prometteuse. À moyen terme, une validation du champ de forces, grâce à une comparaison des systèmes simulés avec des données expérimentales, sera importante. À long terme, la partie latérale pourra être ajoutée, afin de trouver les paramètres optimaux menant à un comportement auxétique.

Chapitre 1

Les polymères cristaux liquides

1.1 Définitions

Les polymères cristaux liquides (LCP) sont une combinaison entre deux types de structures : les cristaux liquides et les polymères. Ces molécules comportent certaines propriétés des deux types de matériaux, en plus de nouvelles propriétés grâce à la synergie générée par l'orientation et les connexions entre les molécules.

Comme son nom l'indique, une phase liquide cristalline est une phase ayant des propriétés entre celle du cristal et du liquide, aussi nommée mésophase. Une orientation préférentielle est présente dans la structure, donc ordonnée comme les cristaux, cependant le mouvement des molécules peut être fluide. Due à la présence de cet ordre, les cristaux liquides (ou mésogènes) ont des propriétés anisotropes, comme celles mécaniques, optiques, etc. En effet, l'anisotropie des mésogènes est même essentielle pour obtenir des cristaux liquides, ce qui sera discuté dans la section 1.4. Ainsi, leurs formes ne sont pas sphériques et peuvent être par exemple des tiges (*calamitique*) ou des disques (*discotique*). Ce texte se consacrera presque exclusivement à ce premier type.

Pour les cristaux liquides et les LCP, il y a deux familles importantes : les *lyotropes* et les *thermotropes*. Cette première est définie lorsque l'obtention d'une mésophase apparaît en changeant la concentration de cristaux liquides dans un solvant. Le plus commun des lyotropes est le savon. L'auto assemblage dans les milieux aqueux est causé par des facteurs entropiques, l'eau adoptant une conformation préférentielle lorsqu'elle entoure la partie hydrophobe. L'assemblage des lyotropes permet de réduire la surface hydrophobe en contact avec l'eau. Pour les LCP, l'exemple le plus populaire est probablement le KevlarTM (figure 1), reconnu pour ses excellentes propriétés

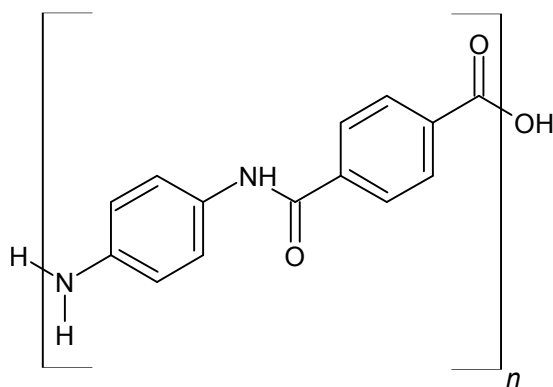


Figure 1 Structure du Kevlar™.

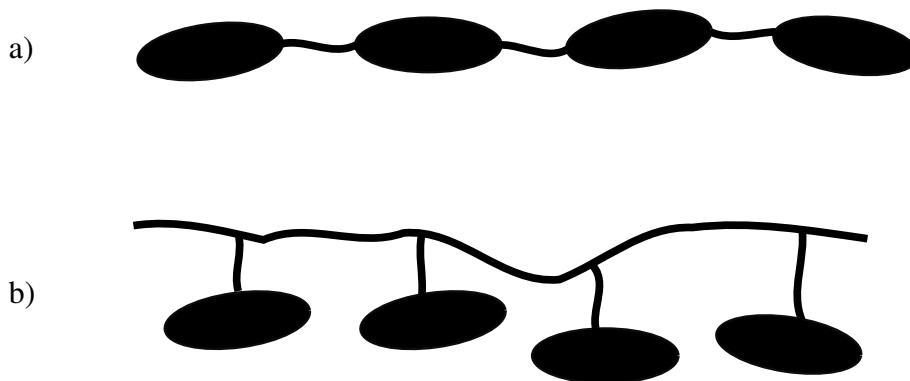


Figure 2 Polymères cristaux liquides de type a) chaîne principale et b) chaîne latérale.

mécaniques. Sa température de fusion étant supérieure à sa dégradation, il est nécessaire de le dissoudre dans l'acide sulfurique pour obtenir une mésophase.

Les thermotropes sont généralement purs et l'obtention d'une mesophase est causée par une variation de la température. La plage de température de la mésophase se situe entre celle du cristal et du liquide. Ce mémoire sera majoritairement consacré aux thermotropes.

Concernant les LCP, il y a deux types importants : ceux où le mésogène est attaché à la chaîne principale (MCLCP) et ceux dont la partie mésogène est latérale (SCLCP) (figure 2). La connexion entre les parties mésogènes peut être plus ou moins longue, mais elle est essentielle pour être un LCP. De plus, la combinaison entre MCLCP et SCLCP est possible et des agents de réticulation peuvent être ajoutés pour former des élastomères cristaux liquides (LCE), qui seront discutés à la section 1.5.

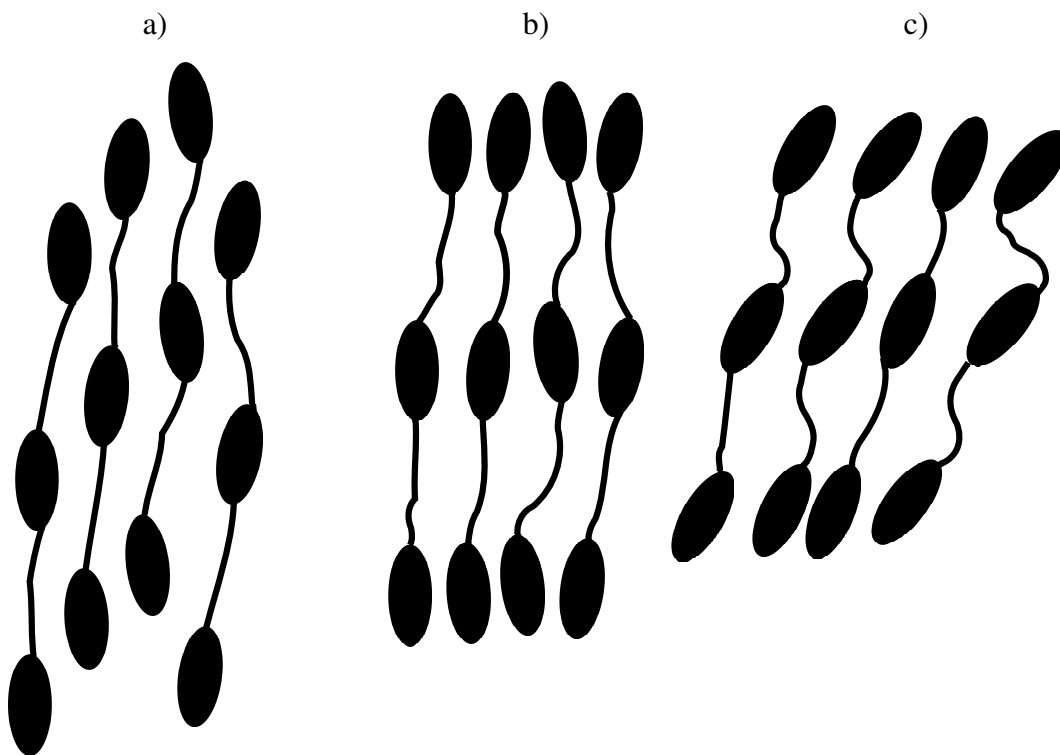


Figure 3 Phases a) nématique, b) smectique A et c) smectique C d'un polymère cristaux liquides type chaîne principale avec partie flexible

1.2 Phases liquides cristallines

Les cristaux liquides et les LCP thermotropes calamitiques présentent généralement des mésophases similaires. La phase nématique est la plus près du liquide, où il y a une orientation préférentielle (figure 3a)), mais les mésogènes sont positionnés de façon aléatoire. Pour la phase smectique A ou SmA (figure 3b)), les mésogènes vont former des couches, en plus d'être orientés comme la phase nématique. Cependant, à l'intérieur même d'une couche, les molécules ne sont pas organisées, contrairement à la phase smectique B ou SmB où elles présentent une structure hexagonale. Beaucoup d'autres mésophases sont possibles, comme la phase smectique C ou SmC où les molécules dans les couches sont inclinées par rapport à la normale aux couches (figure 3c)). Des phases chirales aussi appelées cholestériques sont obtenues lorsque le directeur tourne périodiquement, induit par un carbone asymétrique ou une autre chiralité au sein du système. Une description des phases smectiques est disponible à la référence (1).

Dans ces mésophases, la direction commune se nomme le directeur \mathbf{n} . Ce directeur, pour la plupart d'entre elles, a la propriété d'être indépendant du sens : $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$, donc un mésogène peut être orienté dans une direction comme celle opposée. Pour quantifier la qualité de l'orientation dans les phases, le deuxième polynôme de Legendre est utilisé :

$$S = \frac{1}{2}(3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \quad [1.1]$$

où θ est l'angle formé entre une molécule et le directeur. Une valeur de 0 correspond à une structure isotrope, tandis qu'une valeur de 1 à une structure parfaitement orientée. Une valeur négative de -0.5 est aussi possible si les particules gisent toutes dans un même plan.

1.3 Stabilité

Afin qu'une phase liquide cristalline existe pour une molécule, l'anisotropie dans la structure est essentielle (voir les modèles théoriques section 1.4). De plus, pour pouvoir les observer à des températures en dessous de la dégradation des molécules, une compétition entre la rigidité (favorise le cristal) et la flexibilité (favorise le liquide) doit être présente. Toute température de transition (T_w) est reliée à la différence d'enthalpie ($\Delta_w H$) et d'entropie ($\Delta_w S$) selon l'équation suivante :

$$T_w = \frac{\Delta_w H}{\Delta_w S} \quad [1.2]$$

Cette équation provient de l'égalité des énergies libres entre les phases à la transition. Si nous prenons par exemple la fusion, le bris des interactions à longue portée et l'augmentation de la liberté de mouvement des molécules va causer un $\Delta_w H > 0$ et $\Delta_w S > 0$. Si les interactions brisées sont fortes ou l'augmentation des degrés de liberté obtenue faible, T_w sera élevée et vice-versa.

Pour les molécules pouvant être des cristaux liquides, il y a plus de transitions de phase que les cristaux conventionnels, tel que la transition cristal-cristal liquide $T_{C \rightarrow CL}$ ou celle cristal liquide-

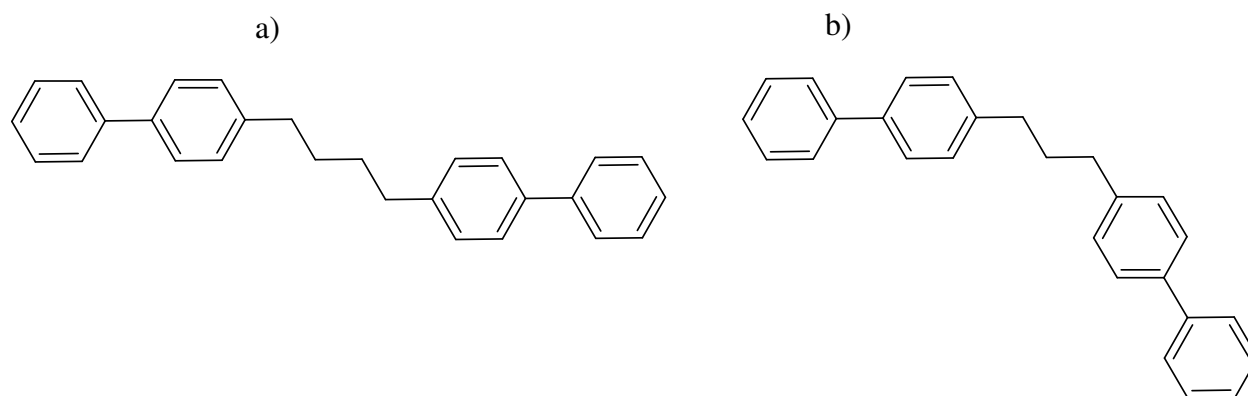


Figure 4 Effet sur la linéarité d'un nombre pair en a) ou impair en b) de carbones dans une molécule.

isotrope $T_{CL \rightarrow I}$. La stabilité de la mésophase résulte d'un subtil compromis entre la rigidité et la flexibilité. Une structure trop flexible défavoriserait l'ordre dans la structure, donc aucune phase liquide cristalline ne pourrait être présente et seule la fusion serait observée. La méthode la plus fréquente pour augmenter la rigidité est d'utiliser des cycles aromatiques, la synthèse permettant beaucoup de possibilités.

Cependant, la flexibilité est essentielle pour avoir une température de transition inférieure à celle de dégradation et pour défavoriser la cristallisation. Il est important de rendre la cristallisation plus difficile, sinon la mésophase ne sera pas observée. Une méthode simple est d'ajouter de longues chaînes flexibles, comme des polyméthylènes ou des polysiloxanes. Par exemple, tel que mentionné précédemment, le KevlarTM ne comporte pas de parties flexibles et doit être dissous (lyotrope). Outre la flexibilité, diminuer la linéarité défavorise la cristallisation, en utilisant des esters $-\text{COO}-$, ou des chaînes avec des oxygènes. Le lecteur intéressé à une discussion plus étendue des propriétés moléculaires favorisant la formation de mésophases est invité à consulter la référence (2). Les facteurs qui nous intéressent dans ce projet seront décrits dans les paragraphes qui suivent.

La longueur de la chaîne flexible va affecter la température de transition des mésophases. Plus la chaîne est longue pour un MCLCP, plus la température de transition sera faible. La chaîne doit cependant être assez courte pour que les parties rigides soient en nombre suffisant pour s'ordonner. De plus, le comportement sera différent si le nombre d'atomes le long de la chaîne est pair ou impair.

La figure 4 montre qu'un nombre pair d'atomes de carbone permet d'avoir les parties rigides de façon parallèle pour la configuration la plus stable (angles dièdres en trans), ce qui n'est pas le cas pour un nombre impair. L'alignement est alors un peu plus difficile pour un nombre impair, provoquant une température de transition plus faible (2).

De plus, la longueur de la chaîne flexible va avoir un impact pour l'obtention d'une phase nématique ou SmA (2). Pour les MCLCP, une chaîne longue avec un nombre impair de carbones dans la chaîne flexible va généralement favoriser la phase SmA. L'effet pair-impair devient moins important lorsque la chaîne s'allonge, favorisant davantage la phase SmA. La raison pour laquelle une chaîne longue avec un nombre impair favorise la phase SmA n'est pas encore totalement comprise (2). Cependant, des longueurs de chaînes variées vont rendre la formation de couches plus difficile, donc la phase nématique sera favorisée.

Les phases des MCLCP sont aussi très bien orientées, souvent plus que les cristaux liquides, ayant un paramètre d'ordre orientationnel pouvant atteindre 0,95 expérimentalement (3). Pour les SCLCP SmA, il est préférable d'avoir une faible distance entre les chaînes latérales pour favoriser les interactions entre les mésogènes. Une autre différence notable entre les MCLCP et les SCLCP est que la cristallisation est souvent beaucoup plus difficile pour ces dernières ; nous pouvons donc obtenir plus facilement la température de transition vitreuse T_g .

1.4 Modèles théoriques

Dans cette section, plusieurs modèles permettant de représenter des cristaux liquides et/ou LCP seront présentés. L'avantage d'un modèle minimal est qu'il ne s'attarde que sur les paramètres essentiels pour obtenir une phase liquide cristalline. Voir la référence (2) pour plus de détails.

1.4.1 Tiges rigides

Le premier modèle est basé sur des interactions répulsives entre des tiges rigides, afin d'étudier les arrangements possibles en fonction de la densité de tiges. Ce modèle, selon la théorie du viriel (Onsager) ou des réseaux (Flory), est donc adapté pour les cristaux liquides lyotropes. Le résultat majeur de ce modèle est que la tige doit absolument être anisotrope, car un ratio longueur/largeur près de 1 ne permet pas d'observer une phase liquide cristalline. Ce modèle n'est cependant pas propice pour étudier des LCP thermotropes.

1.4.2 Interactions pour orienter les mésogènes

Un modèle permettant d'étudier les systèmes thermotropes est celui de Maier-Saupe (4, 5), basé sur la théorie du champ moyen. L'énergie d'orientation des molécules ne dépend pas de ses voisines, mais d'un paramètre d'ordre global pour le système. Il en résulte un "champ nématique" qui permet d'orienter les molécules. L'énergie potentielle U par mole pour la partie associée à l'orientation des mésogènes est donnée par :

$$U = -\frac{1}{2}N_A C S^2 \quad [1.3]$$

où N_A est la constante d'Avogadro, C est une constante qui dépend du volume de la molécule et S est le paramètre d'ordre donné par l'équation 1.1. Puisque C et S^2 sont positives, l'énergie potentielle diminue lorsque le système s'oriente. La partie entropique de l'énergie libre (\mathfrak{s} pour différencier avec le paramètre d'ordre S), dépend aussi de l'orientation des mésogènes. Sa forme est donnée par :

$$\mathfrak{s} = N_A k_B \left\{ (CS/2k_B T) - \log \int_0^1 e^{\left(\frac{3CS \cos^2 \theta_j}{2k_B T}\right)} d(\cos \theta_j) \right\} \quad [1.4]$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T est la température. En supposant \mathfrak{s} indépendante du volume, on obtient :

$$\Delta G = -N_A k_B T \left\{ \frac{CS(S+1)}{2k_B T} - \log \int_0^1 e^{\left(\frac{3CS \cos^2 \theta_j}{2k_B T}\right)} d(\cos \theta_j) \right\} \quad [1.5]$$

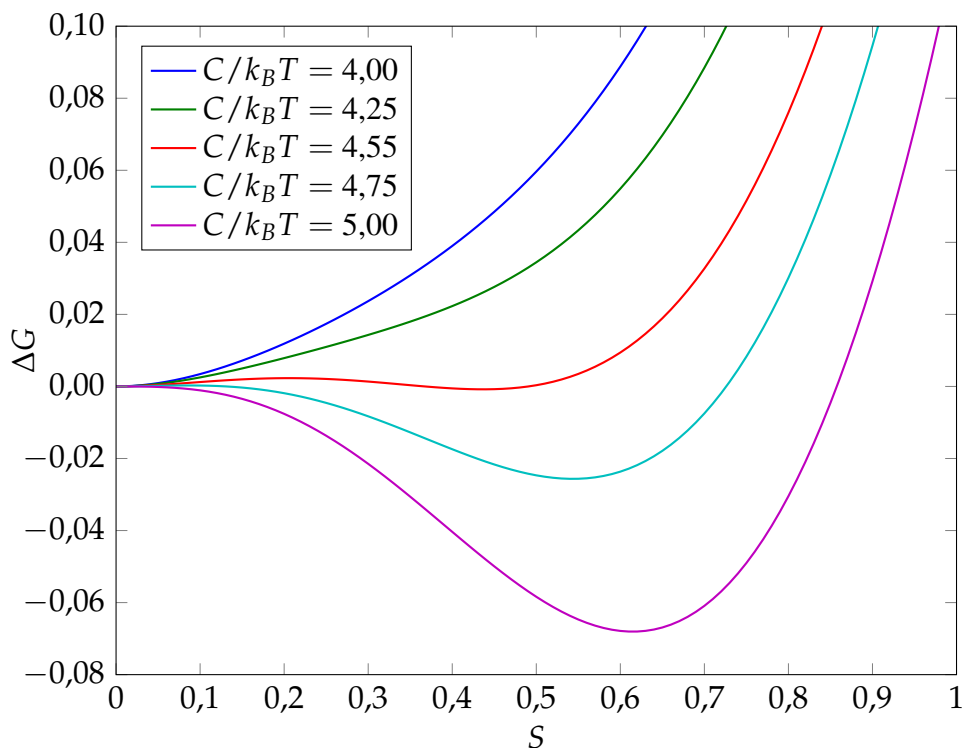


Figure 5 Énergie libre en fonction du paramètre d'ordre selon la théorie de Maier-Saupe.

Avec ce modèle, il y a un minimum d'énergie libre correspondant à une valeur plus grande que 0 de S lorsque C est élevée ou T faible (figure 5). Ainsi, la phase stable est à un S non nul, ce qui indique une phase nématique. À l'inverse, lorsque C est faible ou la température est grande, le minimum de l'énergie libre est à une valeur de S nulle, donc une phase isotrope. Lorsque $C/k_B T = 4,55$, l'énergie libre est égale pour les phases ordonnée et isotrope, ce qui correspond à la température de transition de phase. La valeur de $S = 0,43$. On remarque une barrière d'énergie entre la phase liquide et ordonnée, la transition de phase est alors de premier ordre.

En résumé, le modèle permet une observation très importante : une phase liquide cristalline thermotrope est obtenue en variant la température. Il permet aussi d'étudier les systèmes thermotropes en présence d'un champ externe (champ nématique, magnétique, électrique, mécanique...). Cependant, le plus gros défaut du modèle est le paramètre C dont la signification n'est pas claire. Il est ainsi difficilement applicable pour des LCP.

Une alternative au champ moyen de Maier-Saupe est de considérer les interactions entre les voisins

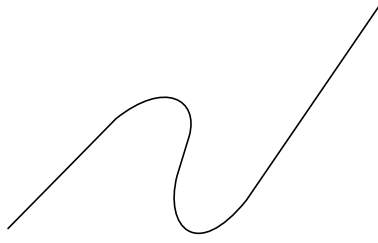


Figure 6 Chaîne avec des épingles à cheveux.

dans un réseau (modèle Lebwohl-Lasher (6)). Chaque site dans celui-ci est occupé par un vecteur (appelé directeur), qui peut avoir différentes orientations, mais dont la position reste fixe dans l'espace. L'énergie d'interactions est de la même forme que dans le modèle de Maier-Saupe, cependant au lieu d'interagir avec un champ moyen, les directeurs j interagissent avec leurs n voisins i . L'énergie est donnée par :

$$u_j = -\frac{\epsilon}{2} \sum_{i=1}^n (3\cos^2\theta_{ij} - 1) \quad [1.6]$$

où ϵ est l'énergie d'interaction maximale entre les directeurs. Le paramètre d'ordre est local et non global comme pour la théorie du champ moyen. En utilisant une valeur $\frac{\epsilon}{k_B T} = 0,9$ et une simulation Monte-Carlo, ils ont ainsi observé une transition isotrope-nématique. Le résultat important est qu'il est possible d'observer une transition de phase lorsque les particules interagissent à courte portée, de façon similaire au modèle d'Ising. Il est aussi possible de visualiser le système, comme des agrégats nématiques dans une phase globalement isotrope. Par contre, ce modèle est encore une fois difficilement adaptable aux LCP.

1.4.3 Chaînes flexibles

Considérant la présence de connexions flexibles dans les LCP, un modèle incluant ces facteurs est nécessaire. Une possibilité consiste à diviser la longue tige en plusieurs segments connectés par des joints flexibles (modèle semi-rigide). Plus la segmentation sera fine, plus la tige sera flexible (modèle des chaînes de Kuhn). Une correction est nécessaire pour les MCLCP, car la chaîne peut

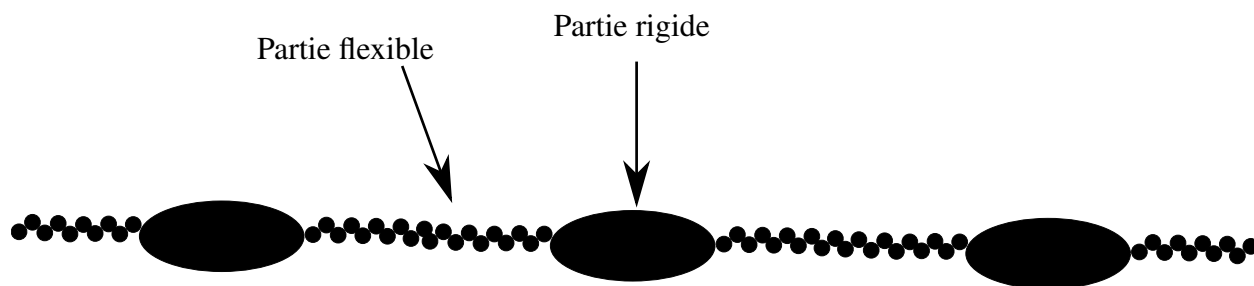


Figure 7 Modèle semi-flexible pour un MCLCP.

retourner sur elle même et former une structure de type "épingle à cheveux" (figure 6). Il faut donc inclure une courte chaîne pour permettre cette configuration. Il est aussi intéressant de considérer des segments rigides et d'autres flexibles pour étudier le degré d'orientation de chacun en fonction de la température. Par exemple, la partie flexible aura un degré d'orientation non négligeable, causé par l'orientation de la partie rigide. Cependant, une fois les segments définis, leur longueur ne va pas varier en fonction de la température, ce qui est une limitation importante du modèle.

Les modèles dits semi-flexibles (ceux qui nous intéressent dans ce projet) vont permettre d'avoir une distance variable entre les mésogènes, par contre les mésogènes sont rigides durant la simulation. Par exemple, les méthyles d'une chaîne sont représentés par des sphères connectées, tandis que la partie rigide par un ellipsoïde qui est relié aux chaînes (figure 7). Le chapitre 2 sera consacré en partie à l'hybride Gay-Berne/Lennard-Jones qui est un modèle semi-flexible.

En résumé, les modèles des tiges rigides ont permis de montrer l'importance de l'anisotropie en fonction de la concentration, ceux du champ moyen et d'interactions à courte portée, l'effet de la température, tandis que ceux semi-rigide et semi-flexible se concentrent sur l'effet des chaînes.

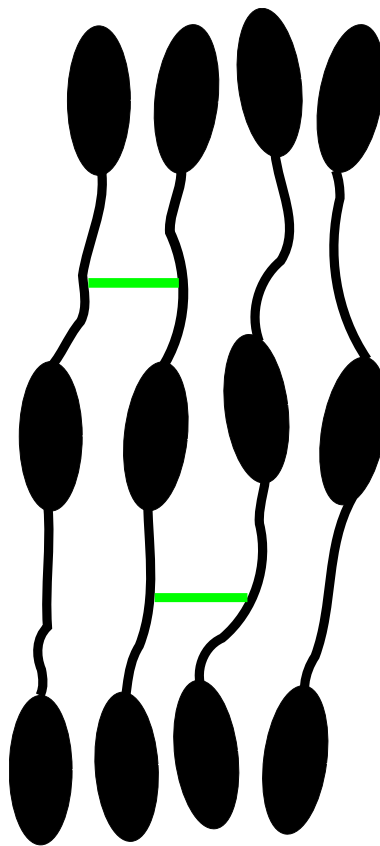


Figure 8 Exemple d'un élastomère cristaux liquides de type chaîne principale. Les lignes vertes représentent les réticulations.

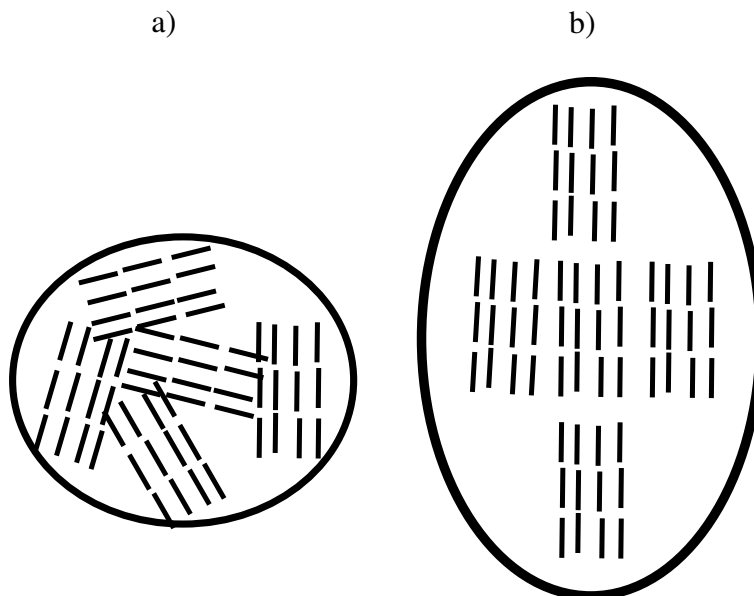


Figure 9 La forme polydomaine a) et monodomaine b) d'un élastomère cristaux liquides.

1.5 Élastomères cristaux liquides

Les élastomères cristaux liquides (LCE) sont des structures similaires aux LCP, mais les différentes chaînes sont connectées par des agents de réticulation (figure 8). Les réseaux permettent la propriété d'élasticité, comme pour le caoutchouc, tout en conservant l'anisotropie des cristaux liquides. Ces agents ne vont pas grandement affecter les mésophases obtenues si le pourcentage de réticulation n'est pas trop élevé.

Un aspect très important à mentionner est que les LCP sont généralement macroscopiquement isotropes, mais composés de plusieurs microdomaines anisotropes (polydomaine). Il est possible d'orienter macroscopiquement les LCP à l'aide d'un champ externe (électrique, mécanique, magnétique, ...), puis d'ajouter les agents de réticulation afin de figer la conformation anisotrope macroscopiquement (monodomaine).

Cependant, il est parfois préférable de former un élastomère sous forme polydomaine, puisque ceux-ci montrent une propriété propre au LCE (7) : l'élasticité molle. Lors d'un étirement, une forme polydomaine peut subir une transition vers la phase monodomaine (figure 9). Lorsque le

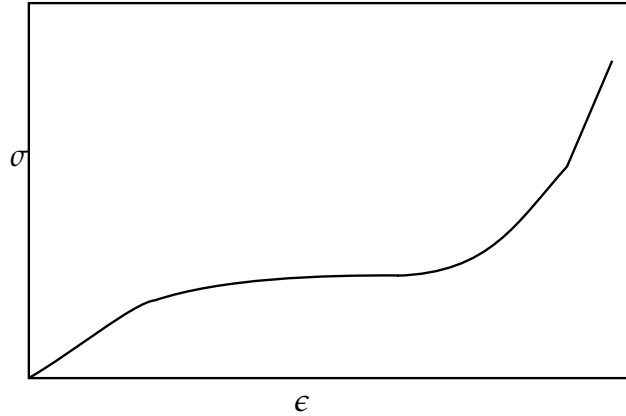


Figure 10 Exemple typique d'une courbe contrainte(σ)-déformation (ϵ) d'un élastomère cristaux liquides.

paramètre d'ordre augmente, le coût énergétique de la réorientation des domaines est nul, ce qui cause un plateau dans une étude déformation-contrainte (figure 10). Avant le plateau, l'élastomère est sous une phase polydomaine. Le plateau correspond à l'orientation macroscopique du directeur des différents domaines et, après celui-ci, à l'étirement de la phase monodomaine, expliquant une pente différente avant et après le plateau. Lors de la transition polydomaine-monodomaine, la déformation se fait sans augmentation de la contrainte. Ce comportement est aussi possible pour une structure monodomaine, si l'étirement se fait de façon perpendiculaire au directeur, pour provoquer une réorientation du directeur. Cette propriété unique au LCE due à la synergie entre l'orientation (cristaux liquides) et la flexibilité (élastomères) rend les LCE un matériau très intéressant d'un point de vue théorique et pour des applications, comme pour faire des muscles artificiels.

1.6 Phénomène auxétique

1.6.1 Définition

Lorsque l'on étire un objet de manière uniaxiale, celui-ci va généralement rétrécir dans les directions perpendiculaires (figure 11a)), tel un élastique. D'autres, comme un bouchon de liège, une contrainte

uniaxiale ne va pas affecter la composante latérale (figure 11b)). Cependant, certains matériaux ont la propriété contre-intuitive de se dilater dans les directions orthogonales à la déformation lors d'un étirement. Ceux-ci se nomment auxétiques, un mot proposé par Evans en 1991 (8), signifiant augmentation en Grecque (*auxetis*). Le lecteur intéressé peut se référer aux articles de revues (9–12) pour plus de détails.

Cette propriété est quantifiée par un coefficient de Poisson ν négatif (équation décrivant un matériau isotrope) :

$$\nu = -\frac{\epsilon_x}{\epsilon_y} \quad [1.7]$$

où ϵ_i est la déformation ($\frac{\Delta i}{i}$) selon la direction i . Ainsi, pour un matériau auxétique étiré en x , le signe de y sera identique, ce qui va mener à un coefficient de Poisson négatif. Dans l'exemple précédent, le ν de l'élastique est positif, tandis que celui du bouchon de liège est nul.

Cette propriété peut sembler étrange, vu la non-conservation du volume (lorsque $\nu = 0,5$ le volume est conservé). Cependant, la thermodynamique n'interdit pas une augmentation de volume, mais que $-1 \leq \nu \leq 0,5$ pour une structure isotrope. Les matériaux anisotropes n'ont pas cette restriction. De plus, la théorie de l'élasticité n'impose pas de restriction d'échelle sur le coefficient de Poisson, donc le phénomène pourrait être retrouvé pour des structures autant macroscopiques que microscopiques.

1.6.2 Structures moléculaires propices au comportement auxétique

Le phénomène auxétique n'est pas aussi exotique que l'on pourrait le croire dans la nature. Plusieurs cristaux comme la pyrite de fer (structure α -cristobalite) sont auxétiques sur certaines de leurs faces. La majorité des matériaux cubiques sont auxétiques pour un étirement selon la direction 110 (9). Plusieurs tissus biologiques le sont aussi, comme la peau du chat, des pies de vaches, etc.

La première structure synthétique est développée en 1987 par Lakes (13) et est constituée d'une

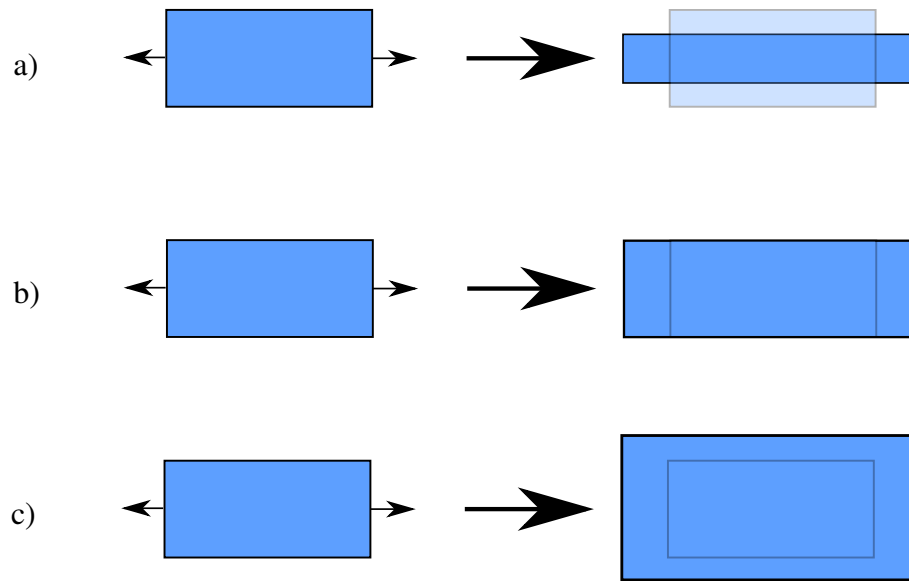


Figure 11 Étirement uniaxial pour un matériau ayant un coefficient de Poisson : a) positif, b) nul et c) négatif.

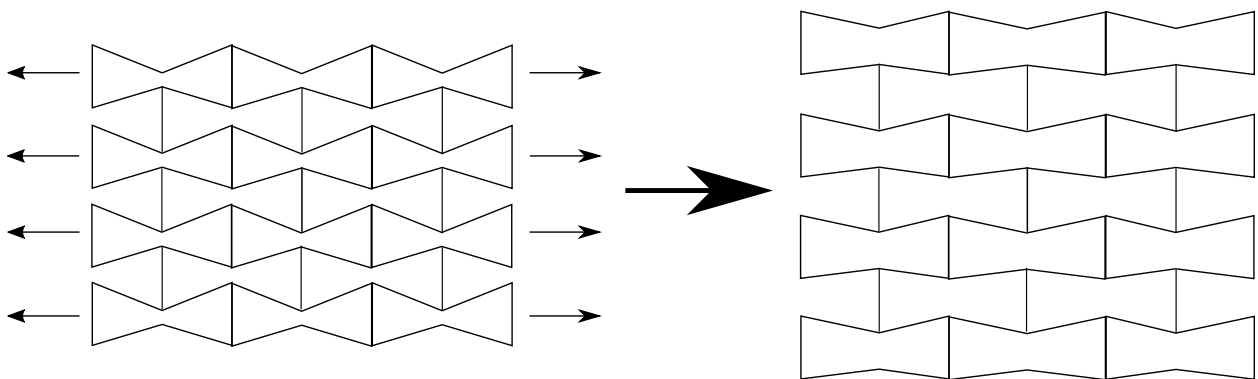


Figure 12 Étirement uniaxial d'une structure de type alvéole rentrante.

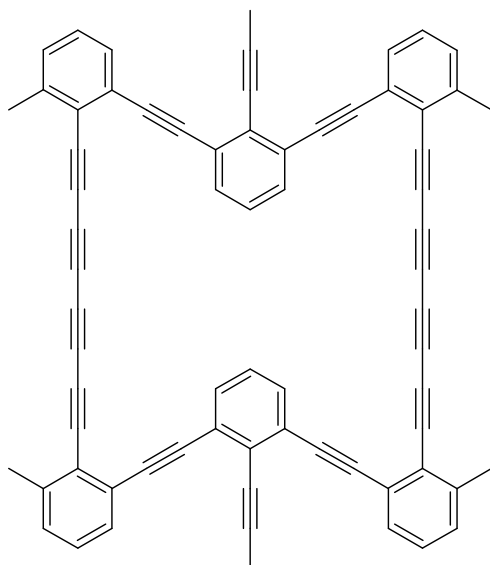


Figure 13 Structure de la (1,4)reflexyne

mousse basée sur la structure de l'alvéole rentrante (coupe en deux dimensions sur la figure 12). Leur mousse a un coefficient de Poisson d'environ $-0,7$. Cependant, l'un des défauts de ces mousses est la présence importante de vide, ce lui confère des propriétés mécaniques (dureté, robustesse, ...) peu avantageuses. En 1991 (8), Evans a émis l'hypothèse qu'une structure basée sur un mécanisme auxétique au niveau moléculaire pourrait régler ce problème, vu le volume libre disponible à ces échelles. Il a proposé la molécule (1,4)-reflexyne (figure 13) et a montré par simulation qu'elle pourrait être auxétique. Cependant, au meilleur de mes connaissances, cette structure n'a jamais été synthétisée, ni aucune autre architecture possiblement auxétique au niveau moléculaire pour des molécules organiques.

Une structure potentiellement auxétique synthétisée pourrait être basée sur les LCP (figures 14 et 15). La partie longitudinale (en rouge) est nécessaire pour obtenir une phase liquide cristalline telle que montrée en a). Pour que la structure soit plus compacte, les parties latérales (en bleu) vont être orientées. Ensuite, lorsqu'une contrainte est appliquée dans la bonne direction, l'étirement des chaînes va provoquer la rotation de la partie latérale, pour qu'elle devienne perpendiculaire au directeur. Ceci devrait provoquer un coefficient de Poisson négatif. Ces molécules ont été proposées en 1998 et sont développées par le groupe de Griffin (7, 14–19).

Cependant, expérimentalement, aucune des molécules synthétisées n'a encore présenté un coefficient de Poisson négatif (en fait Griffin propose d'utiliser le terme *ratio de déformation*, puisque les propriétés de ces matériaux ne se manifestent pas dans le régime élastique). Plusieurs hypothèses ont été proposées par Griffin pour expliquer l'absence d'auxétisme de ces LCP, puisqu'une étude par simulation par Aldred et Moratti a montré que le comportement pourrait être auxétique lorsqu'il y a au moins 5 phényles dans la partie latérale d'un mésogène nématique (20). Premièrement, ils ont observé par diffraction des rayons X que la distance intercouche est plus grande lorsqu'un film est étiré à haute température comparée au comportement arboré par une poudre. Donc, il est possible qu'une contrainte importante soit essentielle afin d'observer le comportement auxétique, puisque la partie latérale pourrait demander une tension importante pour pouvoir pousser les autres chaînes. Dans le même ordre d'idée, la température ambiante pourrait être insuffisante pour permettre le mécanisme auxétique. Une autre hypothèse est qu'il faut des chaînes flexibles relativement courtes, pour avoir une proportion suffisante de parties rigides qui se repoussent.

De plus, Griffin utilise des élastomères au lieu des polymères dans leurs publications plus récentes (7, 18, 19), puisque la résistance du film formé est supérieure pour des applications mécaniques. Ceci ne devrait pas avoir trop d'influence sur le mécanisme auxétique, cependant, leurs LCE présentent généralement la mésophase SmC. Griffin et son groupe proposent que cette phase soit moins favorable à l'obtention d'un comportement auxétique, puisqu'il faudrait une contrainte encore plus élevée qu'une mésophase nématique pour que les parties rigides se repoussent. La difficulté majeure expérimentalement est de modifier ces paramètres, tout en conservant la possibilité de former des mésophases. Une étude par simulation pourrait permettre de les assister pour élucider certains mystères, comme Aldred et Moratti (20) l'ont fait en montrant le nombre de phényles minimal nécessaire à l'apparition de la propriété auxétique.

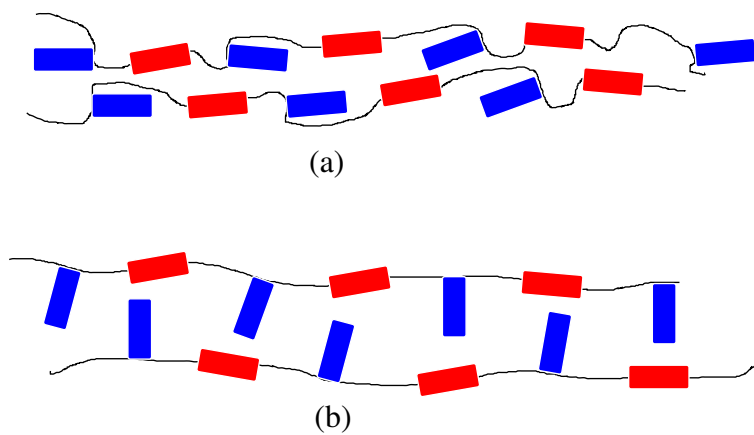


Figure 14 Mécanisme du comportement auxétique d'un LCP. En a), la structure nématique au repos et en b), le polymère ayant subi un étirement uniaxial.

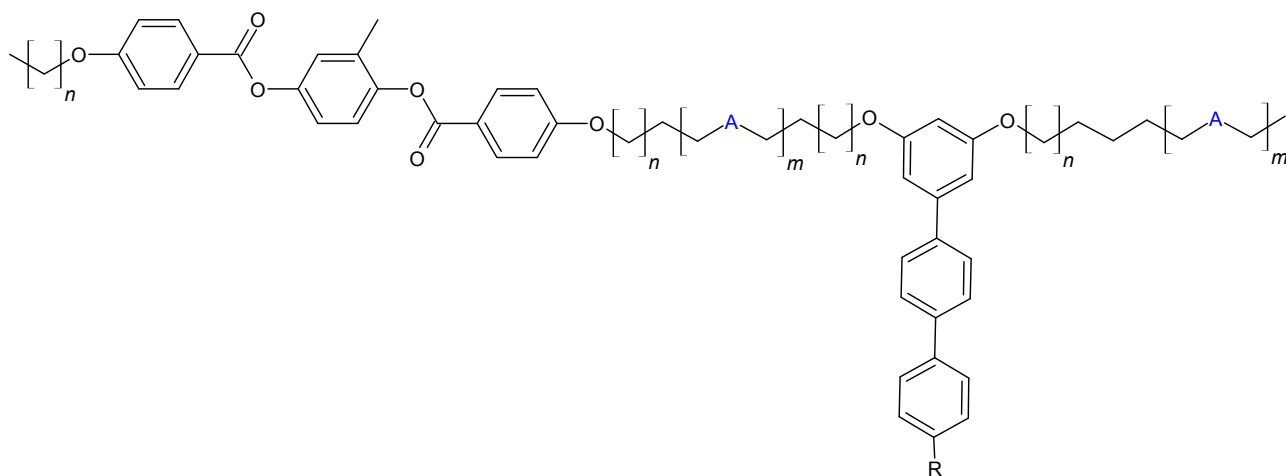


Figure 15 Exemple d'un polymère cristaux liquides du groupe de Griffin. R = H, n-Pr, CF₃, SiMe₃, Ph. A = CH₂, O, Si(CH₃)₂OSi.

1.6.3 Propriétés mécaniques et applications

Les LCP et LCE sont reconnus pour leurs propriétés mécaniques (21, 22), l'exemple le plus connu étant le KevlarTM. Considérant un coefficient de Poisson négatif, un matériau qui subit un étirement va se dilater, mais le mécanisme inverse est aussi vrai : une compression va causer une densification. Cette densification rend le matériau encore plus résistant, ce qui pourrait en faire des gilets pare-balles plus efficaces. Cependant, tel que mentionné précédemment, la plupart des structures auxétiques contiennent une quantité importante de vide (poreuses), ce qui la rend peu utile pour ces applications. Les matériaux auxétiques au niveau moléculaire pourraient ne pas avoir cette limitation. Par exemple, un matériau auxétique moléculaire servirait comme vaisseau sanguin artificiel, puisqu'ils deviendraient plus résistants lorsque la pression est importante dans les vaisseaux. Cependant, la porosité pourrait être un avantage dans d'autres applications biomédicales, puisque ceux-ci peuvent ouvrir une artère et permettent le sang de circuler (stent). On l'insère dans une artère, puis on étire le matériau auxétique afin qu'il prenne de l'expansion pour ouvrir celle-ci. Dans le même ordre d'idée, ils peuvent servir de filtres intelligents, puisqu'un changement de pression pourrait ouvrir/fermer la structure, et permettre/empêcher une substance de passer.

1.7 Description du projet de maîtrise

Puisque les LCP sont la seule structure potentiellement auxétique au niveau moléculaire qui a été synthétisée, ceux-ci ont été choisis pour une étude par simulation afin de mieux comprendre pourquoi ils ne présentent pas un coefficient de Poisson négatif expérimentalement. Le système qui sera considéré (simplifié; les siloxanes ne sont pas représentés) est montré à la figure 16. Expérimentalement (18), les transitions de phase ont été étudiées pour ces polymères avec les siloxanes. Ils montrent la phase SmA et l'ajout de la partie latérale provoque une inclinaison des mésogènes, donc la mésophase SmC. Les températures de transition isotrope-CL se situent vers 120 °C. Expérimentalement, il est préférable de réticuler le système pour former des cristaux liquides

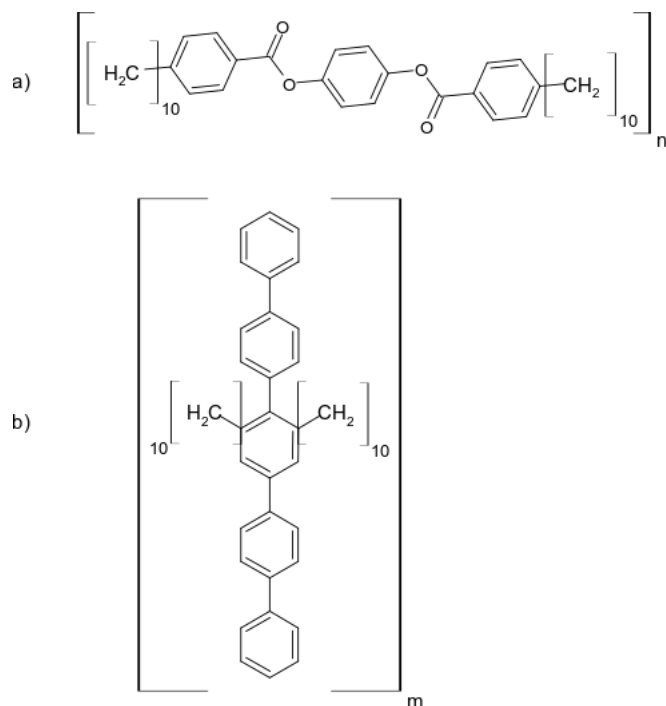


Figure 16 Polymères cristaux liquides choisis pour le projet. En a) le monomère de la partie longitudinale et en b) celui de la partie latérale.

élastomères (le film formé serait ainsi plus résistant et moins collant), mais nous approximerons que le mécanisme auxétique est indépendant des réticulations. De plus, considérant que les chaînes siloxanes augmentent la flexibilité, la transition de phase dans notre étude apparaîtra donc fort probablement à une température plus élevée. L'étude expérimentale des propriétés mécaniques n'a été effectuée que pour les élastomères (18).

L'apport des simulations est d'étudier l'effet des divers paramètres sur le coefficient de Poisson. Par exemple, est-ce qu'il va dépendre de la température ? Tel que mentionné par le groupe de Griffin, on pourrait imaginer que la rotation de la partie latérale est difficile à basse température. Quel est l'effet de la longueur de la chaîne flexible ? Une hypothèse est qu'il ne faut pas une chaîne trop longue pour qu'il y ait assez de parties rigides essentielles au mécanisme auxétique. Quel est l'effet de la contrainte ? Une contrainte élevée pourrait être essentielle pour permettre la rotation de la partie latérale. Ces paramètres peuvent facilement être changés lors d'une simulation, en plus qu'il est possible de visualiser si les parties latérales pivotent correctement. Une étude par dynamique

moléculaire précédente a permis d'observer qu'il fallait au moins 5 phényles dans la partie latérale pour avoir un comportement auxétique (20). La méthode utilisée dans ce projet est considérablement différente de celle utilisée dans cette précédente étude et sera présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre 2

Méthodologie

Dans ce chapitre, le calcul numérique ainsi que les techniques de simulation du projet seront brièvement présentés.

2.1 Calcul numérique

2.1.1 Erreurs numériques

Un des aspects les plus importants des méthodes numériques est que les ordinateurs ont des limites physiques comme tous les autres instruments. Par exemple, à l'aide d'un microscope optique, nous ne pouvons pas résoudre des structures dont les dimensions sont inférieures à la longueur d'onde de la lumière. Pour un ordinateur, la mémoire ne peut pas stocker un nombre infini de décimales, ce qui limite sa précision. Par ailleurs, plus la précision désirée augmente, plus le temps de calcul croît aussi. Ainsi, il est primordial de bien comprendre les limitations des ordinateurs afin d'optimiser les programmes. Un compromis entre précision et rapidité est un concept important en calcul scientifique.

En 2017, la représentation la plus fréquente des nombres à virgules flottantes est dite à double précision (64 bits). Les nombres peuvent se situer entre $\pm 10^{308}$. Une valeur plus grande va causer ce que l'on appelle un débordement (*overflow*). Lors des calculs, cette erreur est représentée par un *NaN* (*Not a Number*) et le programme va généralement s'arrêter. Si la valeur est trop faible, l'erreur *underflow* est obtenue. L'ordinateur va souvent considérer ce nombre comme étant 0, donc le programme ne s'arrêtera pas.

De plus, la précision du nombre est limitée à environ 16 décimales (lors d'une représentation sous forme scientifique) pour des nombres à double précision. Cet arrondissement due à la limite en mémoire va causer des erreurs numériques. Par exemple, arrondir des nombres provoque des problèmes lors d'opérations sur des nombres séparés de plusieurs ordres de grandeur. Si on additionne $10,0^{-100}$ avec 10,0, la valeur obtenue sera arrondie à 10,0 et la petite valeur est perdue. Quoique ces erreurs semblent peu significatives, le danger réside lorsque l'on effectue beaucoup d'opérations, car elles s'additionnent. En effet, on peut prouver (23) que l'écart-type (σ) est donné par :

$$\sigma = C\sqrt{N}\sqrt{\langle x \rangle^2} \quad [2.1]$$

où C est la précision (10^{-16} pour double précision), N est le nombre d'opérations et $\sqrt{\langle x \rangle^2}$ est la racine carrée de la valeur moyenne au carré. On observe alors que l'erreur est proportionnelle à la racine carrée du nombre d'opérations.

Cependant, l'erreur qui est la plus dangereuse est lorsque l'on soustrait deux nombres dont la différence est près de la précision de l'ordinateur. Un exemple intéressant, légèrement modifié de l'exemple 4.1 du livre *Computational physics* de Newman (23), est le suivant :

$$x = 1,0 \quad [2.2]$$

$$y = 1,0 + 10^{-15}\pi \quad [2.3]$$

$$10^{15}(y - x) = \pi \quad [2.4]$$

Le résultat à double précision nous donne 3,10862446895, ce qui est loin de π ! Ceci nous montre un aspect important du calcul scientifique : ce n'est pas parce que c'est égal mathématiquement que cela l'est numériquement. Pour comprendre cette erreur, il est important d'introduire comment les nombres à virgule flottante sont décrits par l'ordinateur (voir la référence (24) pour plus de détails).

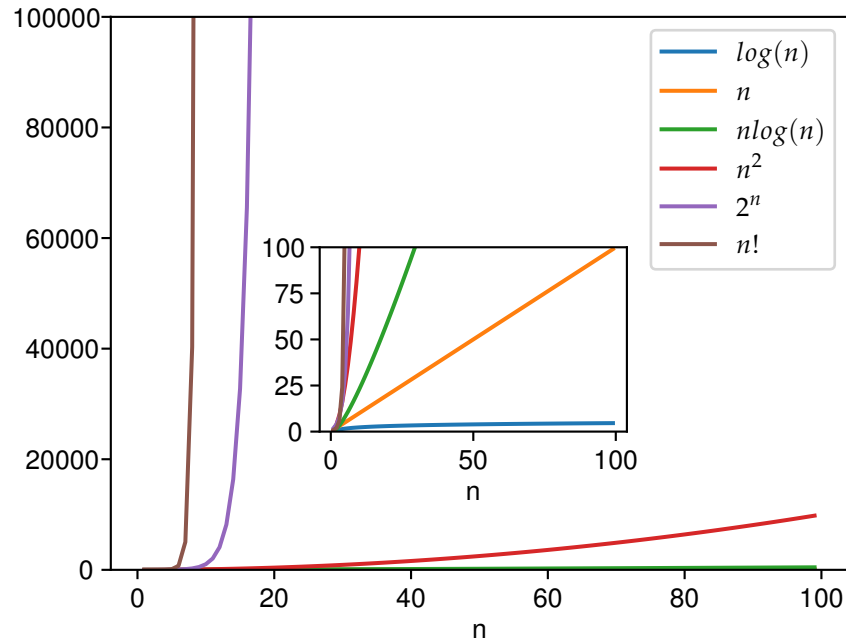


Figure 17 Exemple de différentes complexités algorithmiques

Un nombre à virgule flottante est représenté de la façon suivante :

$$x = (-1)^s * 1.f * 2^{e-\text{biais}} \quad [2.5]$$

Pour un nombre 64 bits (double précision), 1 bit est utilisé pour le signe s , 11 bits pour l'exponentiel e et 52 bits pour f qui est la partie fractionnelle (*mantisse*). Le biais sert à maintenir la valeur de e positive, mais l'exposant peut être négatif. Donc, lors de la soustraction, l'ordinateur doit mettre x et y sous un même exposant. Lors de l'addition, la valeur de y dans l'exemple va être d'environ 1,0000000000000031. Le reste de l'information est perdu, ce qui explique l'erreur importante lorsque soustraite de x . Pour cet exemple, il faudrait une précision supérieure à 16 décimales, néanmoins, le temps de calcul devient plus long et demande plus de mémoire.

2.1.2 Complexité algorithmique

Tel que montré à la section précédente, il est important de minimiser le nombre d'opérations afin de limiter l'erreur d'arrondissement et de réduire le temps de calcul. Il est alors intéressant d'introduire le concept de complexité algorithmique (voir la référence (25) pour plus de détails), qui nous indique la vitesse théorique de l'algorithme. Prenons l'exemple d'une liste de n animaux différents, et que nous cherchons le chat. Selon l'ordre initial de la liste, le temps sera différent. Donc, nous introduisons le temps de complexité dans le pire des cas $T(n)$, qui serait le chat à la toute fin pour l'algorithme simple de regarder les éléments dans l'ordre. Afin que l'analyse soit indépendante de l'ordinateur utilisé, le nombre d'étapes nécessaires pour pouvoir résoudre notre problème est étudié. Celui-ci est pour le pire des cas et dans une condition asymptotique, c'est-à-dire pour $n \rightarrow \infty$. On introduit alors le symbole \mathcal{O} pour représenter la complexité algorithmique qui respecte les conditions. Par exemple, si nous avons besoin d'une étape pour initialiser la liste, il faut n étapes pour la pire situation où le chat est à la fin de la liste, on obtient $n + 1$ étapes et la complexité sera de $\mathcal{O}(n)$.

La figure 17 montre des exemples de plusieurs complexités algorithmiques. Pour celles exponentielles et factorielles, la croissance est extrême, même pour une valeur comme $n = 100$ qui est pourtant relativement faible. Les problèmes qui ont ces complexités (non polynomiales) sont dits non résolubles (*intractable*). Un exemple serait le problème du commis voyageur, qui consiste à trouver le chemin global le plus court pour un parcours entre plusieurs villes. Pour résoudre ce problème, la seule façon pour le moment est de regarder toutes les possibilités, ce qui a une complexité $\mathcal{O}(n!)$. Donc, ce problème est défini comme étant non résoluble par cette méthode.

Des façons existent cependant pour trouver une solution approximative (méthodes *heuristiques*), qui vont trouver un bon parcours, mais pas nécessairement le meilleur. Par ailleurs, pour d'autres problèmes, aucune solution approximative ou exacte n'existe (comment décrire mathématiquement un chien ?), il faut alors utiliser des méthodes d'apprentissage machine. Celles-ci doivent "s'entraîner"

sur beaucoup de données, afin de construire un modèle prédictif. Par exemple, à partir de milliers de photos de chiens, il est possible de prédire selon un interval de confiance si une nouvelle photo fournie est un chien ou non.

2.1.3 Calcul parallèle

En 2017, nous pouvons observer que les ordinateurs ont atteint un plateau en terme de fréquence (rarement plus de 4000MHz). Un processeur opérant au-delà de cette fréquence dissipe beaucoup de chaleur, donc un refroidissement à l'air n'est pas suffisant. Ainsi, utiliser plusieurs processeurs en parallèle (multicoeurs) est commun pour régler en partie ce problème. Comme le nom l'indique, ces processeurs permettent d'exécuter plusieurs tâches en même temps. Cependant, il est nécessaire de bien paralléliser son programme pour que l'utilisation de ceux-ci soit utile. La loi fondamentale pour le gain parallèle A est donnée par la loi d'Amdahl (voir la référence (26) pour une discussion plus détaillée) :

$$A = \frac{1}{1 - f + f/p} \quad [2.6]$$

où f est la fraction parallèle et p est le nombre de processeurs. Si le tout est 100% parallèle, le gain est de p fois plus rapide. Cependant, tel que montré sur la figure 18, pour un $f = 0,90$, qui est pourtant élevé, le gain devient beaucoup plus faible en fonction du nombre de processeurs. Pour $f = 0,25$, le gain est pratiquement nulle. Pire encore, la loi d'Amdahl surestime A puisqu'il suppose qu'il n'y a aucune communication entre les processeurs, donc une diminution de vitesse est observée lorsque trop de processeurs sont utilisés.

La communication entre les processeurs, ou le fait de communiquer à un processeur de changer de tâche, va ralentir les calculs. Par exemple, il est plus efficace de dire à l'ordinateur d'exécuter n tâches sur n processeurs, que de dire exécute la tâche 1, ensuite la tâche 2, jusqu'à la tâche n . C'est pour cette raison que les cartes graphiques (GPU) sont utilisées. Elles comportent beaucoup de coeurs, mais ceux-ci sont de puissance inférieure à celle d'un processeur (CPU). Donc, même

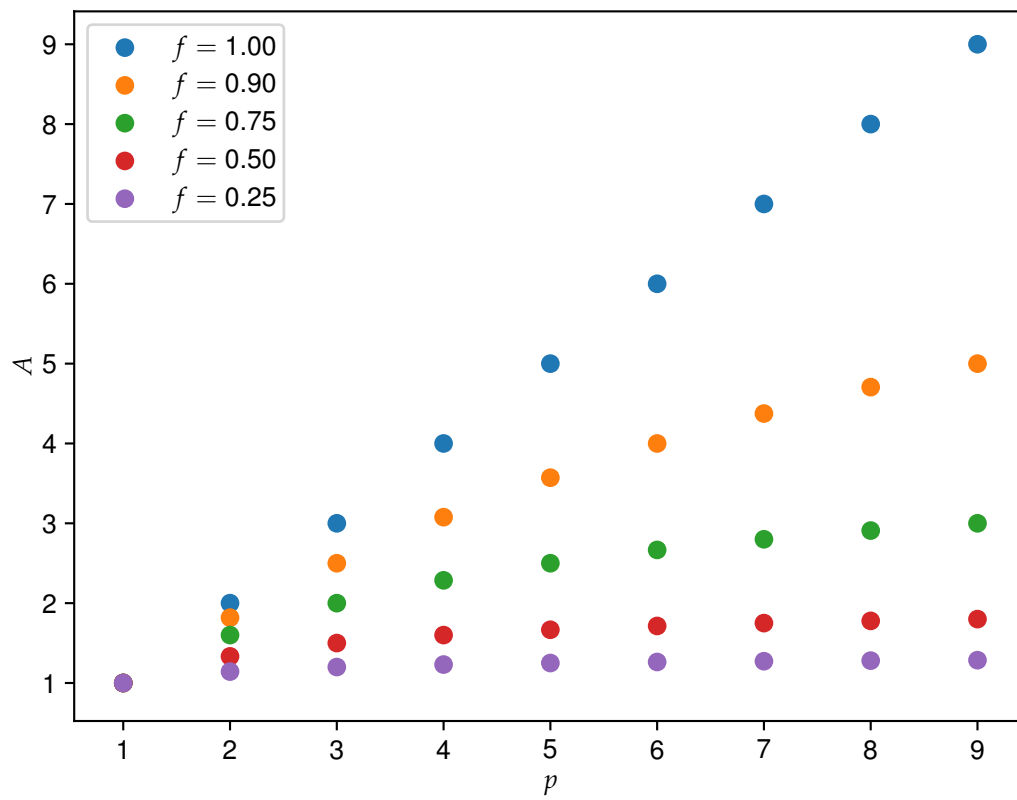


Figure 18 Illustration de la loi d'Amdahl. A , f et p représentent l'efficacité parallèle, la fraction parallélisable et le nombre de processeurs respectivement.

si le GPU est plus lent pour accomplir la tâche n , le fait qu'il ne doive pas ensuite passer à une autre tâche rend l'opération globalement plus efficace. Par exemple, changer la couleur des pixels d'un écran ne demande pas beaucoup de communications entre les coeurs et est très rapide, donc il est mieux d'avoir beaucoup de coeurs de faible capacité. Le temps de calcul ne peut pas être plus rapide que la communication entre les processeurs ou que le changement d'une tâche à l'autre. Par analogie en chimie, c'est souvent l'étape limitante qui va dicter la vitesse globale de notre processus.

Afin d'avoir une bonne efficacité parallèle, il est alors important de minimiser la communication autant que possible. Il faut aussi que la quantité de calcul soit bien répartie entre les coeurs pour éviter que certains terminent beaucoup plus rapidement que d'autres. De plus, un des aspects importants en calcul scientifique est d'optimiser l'étape limitante. Par exemple, si une tâche prend 99% du temps, il n'est pas pertinent de perdre son temps à optimiser la partie qui prend 1%. Des outils de profilage permettent de trouver l'étape lente d'un code.

2.2 Calcul quantique *ab initio*

L'équation de Shrödinger indépendante du temps est donnée par l'équation suivante :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad [2.7]$$

où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien, Ψ est la fonction d'onde du système et E est l'énergie totale. Le but des calculs quantiques est de résoudre l'équation de Shrödinger pour obtenir la fonction d'onde qui permettra d'évaluer les propriétés du système étudié. Cependant, il n'y a toujours pas une solution analytique pour un système contenant plus d'un électron et Ψ est inconnu pour ceux-ci. Donc des approximations sont nécessaires pour pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger pour tout système constitué de plus d'un électron. Dans cette section, certaines des théories pour approximer l'équation de Shrödinger seront décrites.

2.2.1 Méthode Hartree-Fock

Le but de la méthode Hartree-Fock (voir les livres (27–29) pour plus de détails) est d’approximer la fonction d’onde Ψ , afin de pouvoir calculer l’énergie selon l’équation 2.7. La première approximation utilisée est celle de Born-Oppenheimer, qui consiste à ignorer l’effet du mouvement des noyaux sur les électrons. En d’autres mots, lorsque le noyau se déplace, les électrons vont s’adapter instantanément. Cette approximation est généralement valide due au mouvement très rapide des électrons comparé aux protons qui sont beaucoup plus lourds. Avec cette approximation, l’opérateur \hat{H} pour n électrons est donné par :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \frac{Z}{r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad [2.8]$$

où \hbar est la constante de Plank, m_e est la masse de l’électron, ∇_i^2 est l’opérateur laplacien pour l’électron i , Z est le nombre de proton, e est la charge élémentaire, r_i est la distance électron-noyau et r_{ij} est la distance électron-électron. La première somme correspond à l’énergie cinétique électronique, la deuxième est l’énergie coulombienne d’attraction électron-noyau et la troisième pour l’énergie coulombienne de répulsion électron-électron. Ce dernier est l’élément le plus compliqué, vu la dépendance sur la position entre chaque paire d’électron, chacune décrite par leur fonction d’onde propre, qui rend une résolution analytique impossible. Ainsi, on approxime la fonction d’onde totale du système à n électrons Ψ par un produit de fonctions d’ondes électroniques où chaque électron est indépendant (l’équation d’Hartree) :

$$\Psi = \psi_1 \psi_2 \psi_3 \dots \psi_n \quad [2.9]$$

En d’autres mots, chaque électron ressent l’effet de tous les autres comme un champ moyen. De plus, il faut considérer le principe d’exclusion de Pauli causé par le caractère fermionique des électrons (anti-symétrie sous l’échange). Donc, chaque électron est un spin-orbital $\chi_i = \psi_i \alpha$ ou $\psi_i \beta$ et Ψ est représenté par un déterminant pour respecter le principe de Pauli (déterminant de Slater), puisque

les déterminants changent de signe lorsque les colonnes sont échangées.

Pour représenter les ψ_i , une combinaison linéaire d'un ensemble de bases est régulièrement utilisée :

$$\psi_i = \sum_{\mu}^{\text{fonctions de bases}} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad [2.10]$$

Où $c_{\mu i}$ est un coefficient à optimiser par la méthode variationnelle et ϕ_{μ} sont les fonctions de bases. Ces dernières peuvent être des orbitales hydrogénéoïdes, approximées par des gaussiennes (ensemble de bases de Pople) pour des raisons de simplicité computationnelle. De plus, vu les approximations dans la méthode Hartree-Fock (aucune corrélation électronique), l'énergie va tendre vers ce que l'on appelle la limite Hartree-Fock qui est supérieure à l'énergie fondamentale. Une façon de considérer en partie la corrélation électronique sera présentée à la section suivante.

2.2.2 Théorie des perturbations et modèle de Møller-Plesset

Pour inclure les interactions entre les électrons, plusieurs méthodes existent comme la méthode d'interaction des configurations, la théorie de la fonctionnelle de la densité ou celui de la théorie des perturbations (Møller-Plesset ou MP). Cette dernière sera décrite dans cette section, étant utilisée dans ce projet. Le principe consiste à appliquer une perturbation sur l'Hamiltonien :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad [2.11]$$

où \hat{H}_0 est l'hamiltonien Hartree-Fock (i.e., qui néglige les corrélations électroniques), λ est un paramètre et \hat{V} est la perturbation. L'énergie estimée par la théorie des perturbations de Møller-Plesset jusqu'au deuxième ordre d'approximation (MP2) correspond alors à :

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad [2.12]$$

et la fonction d'onde correspondante peut être exprimée par :

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots \quad [2.13]$$

Les deux premiers termes (0 et 1) correspondent à la méthode Hartree-Fock, car la correction au premier ordre représente les interactions électroniques du champ moyen, tandis que la correction au deuxième ordre est la perturbation. L'idée derrière la théorie de la perturbation est que, puisqu'il est impossible de résoudre les équations pour le système réel, la perturbation permet de considérer un modèle plus simple (Hartree-Fock) ayant subi une légère modification.

Cette méthode comporte l'avantage d'inclure, de manière approximative, les corrélations électroniques, mais elle est beaucoup longue à résoudre que l'approche Hartree-Fock. La croissance du temps de calcul selon le nombre de fonctions N est N^5 pour MP2 contre N^4 pour la méthode Hartree-Fock. De plus, la méthode MP2 ne respecte pas nécessairement le principe variationnel, donc une énergie plus basse que celle de l'état fondamental peut être obtenue. Par exemple, l'énergie de corrélation est surestimée pour des atomes ayant des électrons non-pairés entre le fer et le brome, causée par une contribution importante à l'énergie de corrélation par ces électrons (30).

2.3 Dynamique moléculaire

Le but de la dynamique moléculaire (DM) est de simuler l'évolution dans le temps de notre système à l'aide de l'équation de Newton ($\mathbf{F} = m\mathbf{a}$). Il doit être postulé que ces particules obéissent à la mécanique classique où les interactions électroniques donnent naissance à une hypersurface de potentiel qui détermine les forces qui agissent sur les constituants du système. Son avantage principal est de permettre d'observer les détails moléculaires (ex. : positions des atomes) beaucoup plus facilement qu'expérimentalement, en plus de permettre d'explorer des conditions extrêmes. La DM est aussi beaucoup plus rapide que les calculs quantiques, au prix d'avoir recours à un champ de forces approximatif pour décrire les interactions. À l'aide de la mécanique statistique, il est

possible d'obtenir des informations macroscopiques sur le système. Cependant, la DM comporte la limitation importante d'être une expérience numérique, donc ayant des limitations en taille des systèmes étudiés et en durée de la simulation. Dans cette section, une brève description de la DM et de ses limitations sera présentée. Le lecteur intéressé pour plus d'informations peut se référer à la référence (31).

2.3.1 Évolution dans le temps

En mécanique classique, il faut le momentum (\mathbf{p}_i) et la position (\mathbf{r}_i) des N particules i pour décrire le système à un temps t . Grâce au champ de forces, l'énergie potentielle est calculée, ce qui permet de trouver les différentes forces (\mathbf{f}_i). À partir de ces forces et de l'équation de Newton, l'accélération est trouvée. On obtient alors les vitesses et les positions à un temps $t + \delta t$. Celles-ci sont données par l'expansion de Taylor suivante :

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) + \dots \quad [2.14]$$

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \delta t \mathbf{a}(t) + \dots \quad [2.15]$$

$$\mathbf{a}(t + \delta t) = \mathbf{a}(t) + \dots \quad [2.16]$$

À partir des nouvelles positions et vitesses, il est possible de répéter les étapes pour continuer l'évolution dans le temps. Cependant, cette méthode simple ne donne pas une solution stable, puisqu'il faut corriger les positions et vitesses obtenues avec la nouvelle accélération. L'algorithme le plus utilisé dû à sa rapidité et sa stabilité pour éviter ce problème est celui de Verlet où la position est donnée par :

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \delta t^2 \mathbf{a}(t) + \dots \quad [2.17]$$

On obtient l'équation précédente en additionnant les expansions de Taylor de l'équation 2.15 de $\mathbf{r}(t + \delta t)$ avec $\mathbf{r}(t - \delta t)$, ce qui rend cet algorithme naturellement réversible. La vitesse n'est pas nécessaire pour continuer l'évolution dans le temps, mais elle est importante pour obtenir la partie

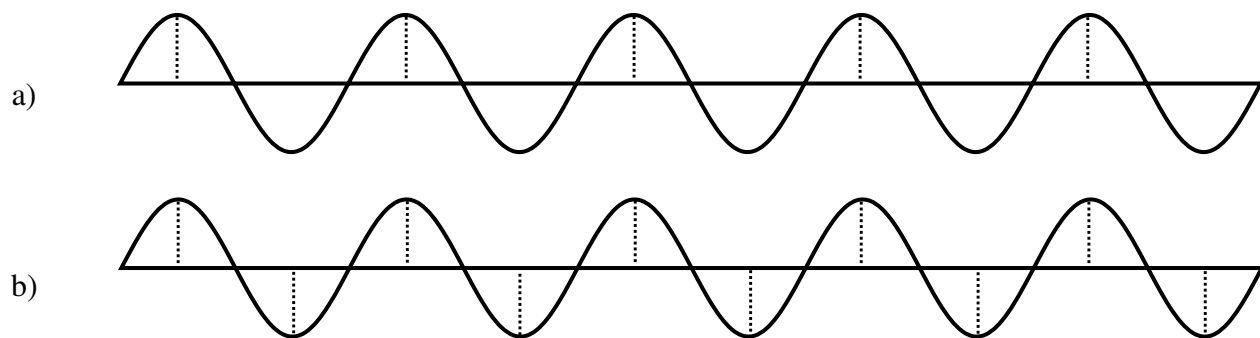


Figure 19 Illustration du théorème de Nyquist-Shannon. En a) 1 échantillon par période et b) 2 échantillons par période. La figure b) est la fréquence d'échantillonnage minimale pour reconstruire le spectre.

cinétique de l'énergie totale. On l'obtient avec la formule suivante :

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t} \quad [2.18]$$

Comme montré dans la section des erreurs numériques (2.1.1), la soustraction de deux nombres similaires est très dangereuse, donc la forme équivalente *Velocity-Verlet* est utilisée :

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\delta t \left(\mathbf{a}(t + \delta t) + \mathbf{a}(t) \right) \quad [2.19]$$

Pour le calcul des positions et des vitesses, l'erreur global de l'algorithme de Verlet et *Velocity-Verlet* est d'ordre 2.

Afin que l'algorithme soit rapide, il est important que le pas d'intégration (δt) soit grand. Cependant, le pas d'intégration doit être suffisant pour avoir deux points par période de l'oscillation la plus rapide (théorème de Nyquist-Shannon, figure 19) :

$$\delta t \leq 2\pi \sqrt{\frac{\mu}{k}} \quad [2.20]$$

où k est la constante de force la plus grande dans le système et μ est sa masse réduite. Quoiqu'un pas d'intégration de 5fs serait suffisant pour la vibration la plus rapide (11fs pour le lien C-H), en

pratique il est généralement de 1fs. Pour un système où les hydrogènes d'un méthyle sont fusionnés au carbone, le δt est de 2fs.

Les équations précédentes sont utiles pour intégrer les équations de mouvement de translation de particules sphériques, mais il faut aussi considérer les forces associées à la rotation (couple τ) pour les formes plus exotiques. Ces équations sont plus compliquées et peuvent être retrouvées pour le potentiel Gay-Berne (section 2.3.2) dans l'article (32).

Stabilité

En théorie, l'équation de Newton conserve l'énergie et est réversible. En changeant la direction du temps, nous devrions revenir à notre point de départ. Cependant, en pratique, due aux erreurs numériques, la réversibilité est rapidement détruite lorsque l'on a recours à l'algorithme de Verlet (pas plus de quelques milliers d'étapes (33)). Malgré que la réversibilité soit rapidement perdue, la conservation en énergie est excellente, étant même conservée après des centaines de millions d'étapes selon le potentiel utilisé (33). La conservation d'énergie est généralement plus importante que la réversibilité, puisqu'elle permet d'explorer l'espace des phases et ce même si la trajectoire diverge. Les moyennes des propriétés thermodynamiques resteront ainsi valides.

2.3.2 Champs de forces

En dynamique moléculaire, le champ de forces décrit les interactions entre les particules. Il permet de trouver l'énergie potentielle (U). Le gradient de U représente les forces dictant l'évolution microscopique des constituants du système (décrite par l'équation de Newton). L'énergie potentielle (tronquée aux interactions entre paires de particules et sans champ externe) est donnée par :

$$U \approx \sum_{liants} u_{liants} + \sum_i \sum_{j>i} u_{non-liants} \quad [2.21]$$

où la première somme décrit les interactions liantes, tandis que la deuxième représente les interactions non liantes entre les paires d'atomes i, j . En pratique, puisque les termes à trois corps, de même que les interactions d'ordres supérieurs, sont importants en phase condensée, un potentiel effectif est utilisé ($u_{non-liants}^{eff}$) qui inclue indirectement ces termes dans les interactions par paires. Par exemple, les interactions entre deux particules peuvent mener à une distance d'équilibre de 0,5nm, mais pour correctement décrire les données expérimentales d'un système composé d'un grand nombre, une distance d'équilibre de 0,6nm est plutôt adoptée. Donc, on utilise un potentiel par paire effectif qui utilise cette valeur, ce qui est beaucoup plus simple que de décrire les interactions à trois corps et d'ordres supérieurs et permet de représenter plus fidèlement les données expérimentales.

Interactions non liantes

Plusieurs modèles existant permettent de représenter les interactions entre les particules, le plus simple étant probablement les sphères dures (boules de billard). Pour des systèmes moléculaires, les interactions dominées par les forces de dispersion/polarisation interparticulaires sont généralement décrites par le potentiel de Lennard-Jones (LJ) :

$$U^{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad [2.22]$$

où r_{ij} est la distance entre les particules i et j , ϵ représente la profondeur du puit et σ est la distance où le potentiel est nul (voir la figure 20 pour des exemples). Le terme du potentiel portant l'exposant 12 (9 est aussi utilisé) est une façon mathématique de représenter la répulsion à courte portée (exclusion de Pauli), tandis que le terme du potentiel portant l'exposant 6 décrit l'attraction à plus longue portée causée par les interactions de type Van der Waals entre les particules.

Lorsque les particules sont chargées, les interactions coulombiques ($U^{coulomb}$) sont décrites par l'équation suivante :

$$U^{coulomb} = \frac{z_i z_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad [2.23]$$

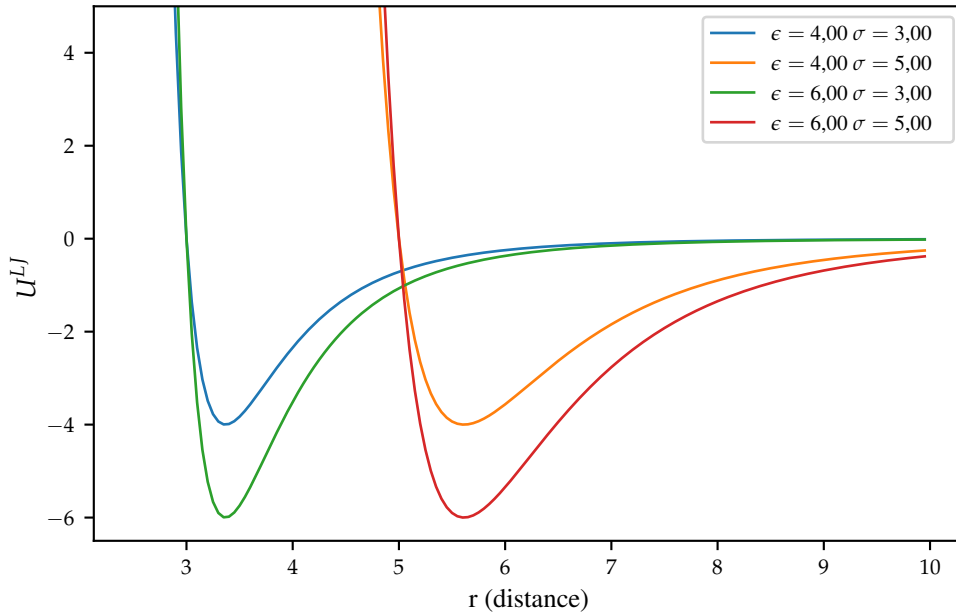


Figure 20 Exemple du potentiel Lennard-Jones (équation 2.22) pour différents paramètres.

où z_i et z_j représentent les charges des particules i , j et ϵ_0 représente la permittivité du vide. Cette interaction dépend de l'inverse de la distance, donc persiste à beaucoup plus longue portée que celle de Lennard-Jones.

Cependant, les équations précédentes décrivent des potentiels centro-symétriques et ne sont donc valides que pour des particules sphériques ou ponctuelles, donc isotropes. Il existe un potentiel qui est l'extension de celui de LJ, mais décrivant l'interaction entre des particules de formes ellipsoïdes : le potentiel Gay-Berne (GB) (34, 35). La différence majeure est que les paramètres σ et ϵ vont varier selon l'orientation des particules dans le potentiel GB. L'anisotropie du potentiel rend ce modèle très populaire pour la simulation des parties rigides de cristaux liquides. La description des équations dans cette section portera sur la forme biaxiale d'ellipsoïdes de formes différentes (36, 37), puisque c'est celle qui est utilisée dans le logiciel LAMMPS (32, 38). Ce modèle est à la base mathématique, adapté pour décrire des molécules qui interagissent selon le potentiel de Lennard-Jones, mais où ϵ et σ vont varier selon le recouvrement d'ellipsoïdes gaussiens. Les équations sont données par

(entre les particules 1 et 2 pour simplifier) :

$$U_{GB} = U_r * \eta * \chi \quad [2.24]$$

où le premier terme U_r ressemble au potentiel de Lennard-Jones et dépend de la distance entre les particules :

$$U_r = 4\epsilon(\rho^{12} - \rho^6) \quad [2.25]$$

$$\rho = \frac{\sigma}{h + \gamma\sigma} \quad [2.26]$$

où h est la distance de contact entre les particules, σ est analogue à celui de Lennard-Jones et γ est un paramètre de décalage qui est généralement égal à 1. Le terme h est non trivial pour des ellipsoïdes, donc il est approximé par l'équation :

$$h = r_{12} - \left[\frac{1}{2} \hat{\mathbf{r}}_{12}^T \mathbf{G}^{-1} \hat{\mathbf{r}}_{12} \right]^{-1/2} \quad [2.27]$$

où $r_{12} = |\mathbf{r}|$ et $\hat{\mathbf{r}}_{12} = \mathbf{r}_{12}/r_{12}$. \mathbf{G} correspond à :

$$\mathbf{G} = \mathbf{A}_1^T \mathbf{S}_1^2 \mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2^T \mathbf{S}_2^2 \mathbf{A}_2 \quad [2.28]$$

Les matrices \mathbf{A}_i sont des matrices de transformations du référentiel du laboratoire à celui de l'ellipsoïde, tandis que les matrices \mathbf{S}_i sont des matrices diagonales avec les dimensions de l'ellipsoïde (a_i, b_i, c_i). Un ellipsoïde uniaxial aura deux termes identiques et pour une sphère, les trois sont identiques. Les matrices \mathbf{A}_i sont ainsi nécessaires pour représenter l'orientation de la particule dans l'espace.

Les deux termes suivants de l'équation 2.24 sont indépendants de la distance et décrivent la

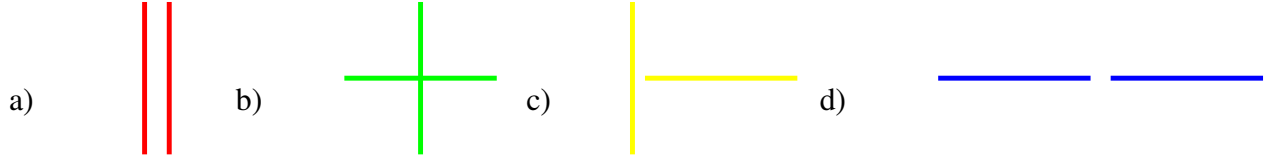


Figure 21 Configurations orthogonales pour un ellipsoïde uniaxial du potentiel Gay-Berne. En a), la configuration côte à côte, b) en croix, c) en T, et en d) bout à bout.

dépendance de la magnitude du potentiel en fonction de la forme et l'orientation :

$$\eta = \left[\frac{2s_1s_2}{\det(\mathbf{G})} \right]^{\nu/2} \quad [2.29]$$

où $s_i = (a_i b_i + c_i^2)(a_i b_i)^{1/2}$ et le paramètre ν est un exposant empirique. Finalement, le troisième terme de l'équation 2.24 est donné par :

$$\chi = [2\hat{\mathbf{r}}_{12}^T \mathbf{B}^{-1} \hat{\mathbf{r}}_{12}]^{\mu} \quad [2.30]$$

où μ est un autre paramètre empirique. \mathbf{B} est donné par :

$$\mathbf{B} = \mathbf{A}_1^T \mathbf{E}_1^2 \mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2^T \mathbf{E}_2^2 \mathbf{A}_2 \quad [2.31]$$

où la matrice \mathbf{E}_i contient, sur sa diagonale, les interactions relatives entre les ellipsoïdes selon l'orientation côte à côte, face à face et bout à bout ($\epsilon_{ai}, \epsilon_{bi}, \epsilon_{ci}$), respectivement. Comme pour la matrice \mathbf{S}_i , une forme uniaxiale aura deux termes identiques et ils le seront tous pour une sphère. En effet, le potentiel GB entre des sphères se réduit à celui de LJ. Cependant, il demande beaucoup plus de temps de calcul (environ 20 fois plus dans LAMMPS (32)), donc il est préférable de représenter des interactions isotropes par celui de LJ.

Puisque les équations du potentiel GB sont considérablement plus compliquées que celle de LJ, il est beaucoup plus simple de montrer graphiquement l'influence des paramètres sur le potentiel afin de comprendre. Nous n'allons discuter que des ellipsoïdes uniaxiaux. La figure 21 montre les différentes configurations orthogonales du potentiel Gay-Berne. Pour un ellipsoïde uniaxial (la

notation va légèrement changer pour une que je trouve plus intuitive), nous avons les paramètres suivants à définir : la profondeur du puits en croix ϵ_X , la profondeur du puits bout à bout ϵ_z , la largeur du puits σ_c , la largeur σ_d , la longueur σ_l et les exposants ν et μ . Dans l'article original de Gay et Berne (35), ils avaient utilisé les paramètres du tableau 1. La figure 22 compare ces paramètres

Tableau 1 Paramètres Gay-Berne originaux

ϵ_X	ϵ_z	σ_c	σ_d	σ_l	ν	μ
3	1	1	1	3	1	2

avec divers changements. Premièrement, à partir de la figure 22e), on remarque que la largeur de l'ellipsoïde correspond à une valeur d'énergie nulle pour les configurations côte à côte et en croix (ils partagent σ_d), tandis que la longueur pour celle bout à bout (σ_l). L'énergie potentielle est nulle pour la configuration en T à une valeur de $\sigma_T = \sqrt{\frac{\sigma_d^2 + \sigma_l^2}{2}}$. Il n'est alors pas nécessaire de le définir explicitement vu la dépendance aux deux autres. Un aspect intéressant est que la profondeur des puits dépend de la largeur et la longueur de l'ellipsoïde, sauf pour celle en croix. Sur la figure 22f), l'exposant ν a un impact majeur sur la configuration côte à côte et celle bout à bout. Ainsi, la profondeur du puits bout à bout n'est pas exactement ϵ_z . En g), doubler l'exposant μ a un effet léger sur la configuration en T. Une valeur négative peut mener à une configuration en T plus stable que bout à bout. Finalement, la figure 22h) montre qu'il est possible de varier la largeur du puits grâce au paramètre σ_c .

En variant les différents paramètres, plusieurs phases liquides cristallines peuvent être obtenues. Avec les paramètres originaux, il est possible d'observer une transition de phase en fonction de la température d'isotrope à nématique. Un plus grand ν favorise la configuration côte à côte, permettant d'observer la phase smectique A (voir les références (39, 40) pour des articles de revues). Des modifications au potentiel original permettent aussi d'étudier les phases biaxiales et la phase smectique C à l'aide de quadripôle (voir les références (40, 41) pour plus de détails). Ainsi, l'anisotropie présente dans ce potentiel le rend très populaire pour la simulation des cristaux liquides et permet de simuler des diagrammes de phase complets (40).

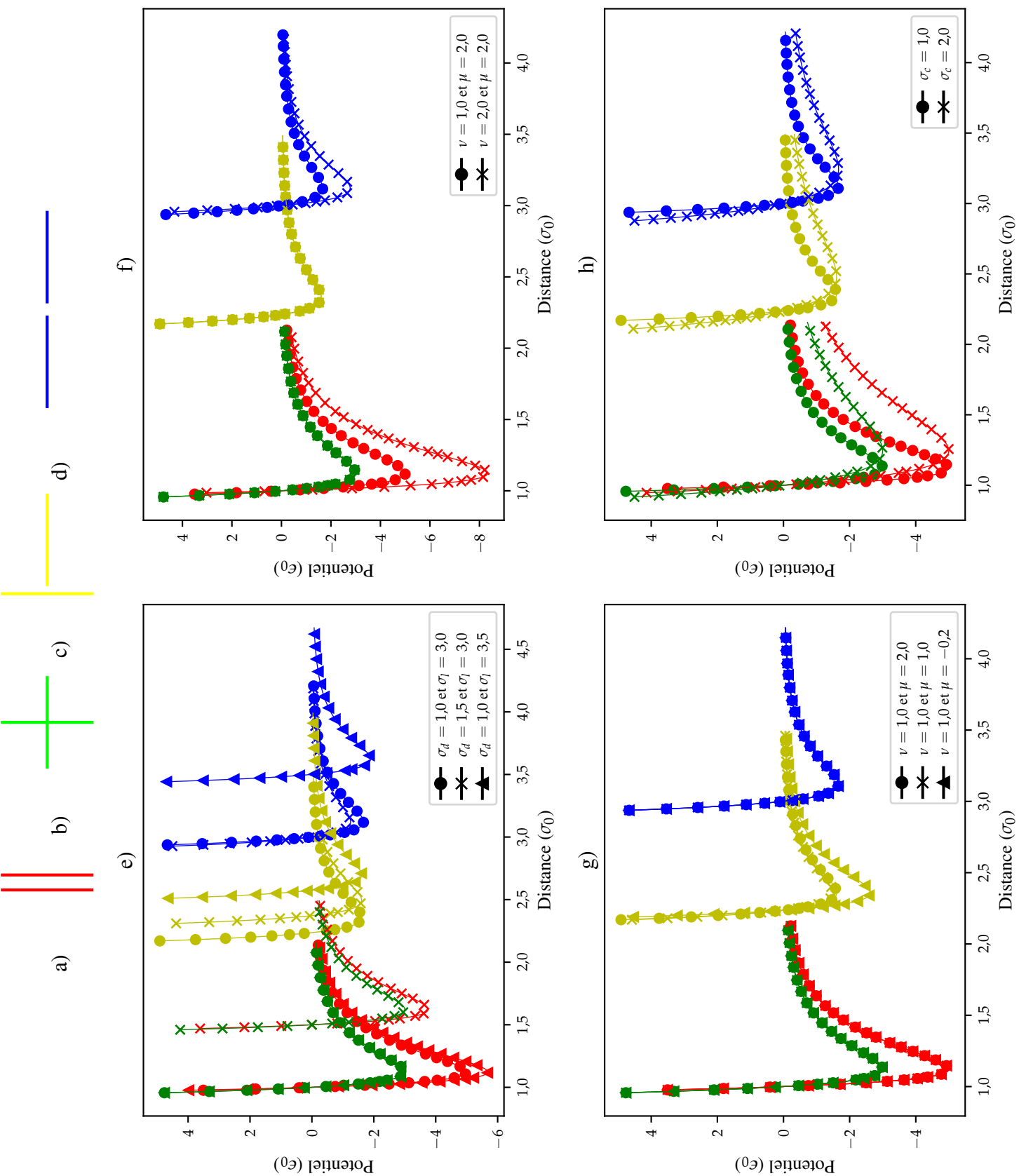


Figure 22 Code de couleur des configurations (figures du haut). Les configurations côtes à côtes, en croix, en T et bout à bout en a), b), c), d), respectivement. Effet des différents paramètres sur ceux originaux (rond plein) du potentiel Gay-Berne (figures du bas). e) Effet de la largeur σ_d et la longueur ν , f) et g) de l'exposant μ et en h) de la largeur du puits σ_c .

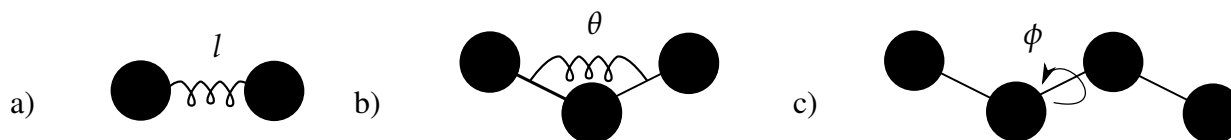


Figure 23 Interactions liantes dans un champ de forces, en a) la vibration d'un lien, b) la flexion d'un angle et c) la torsion d'un angle dièdre.

Cependant, ce potentiel comporte plusieurs limitations. Par exemple, les molécules ne sont généralement pas de forme ellipsoïdale et elles ne sont pas rigides à toutes les températures. Le potentiel GB est à la base mathématique, ce qui rend l'interprétation physique/chimique des paramètres difficile. La longueur et la largeur des ellipsoïdes sont intuitives d'un point de vue atomistique, ce qui n'est pas le cas des exposants empiriques. Une possibilité plus récente pour décrire des ellipsoïdes, qui est basée sur la science des colloïdes, est le potentiel RE-Squared (42, 43). Ce potentiel ne comporte aucun exposant empirique et pourrait devenir une alternative intéressante au potentiel GB.

Interactions liantes

Afin de décrire l'énergie potentielle découlant d'une déformation d'une distance (i.e la vibration) entre deux particules, la façon la plus simple est d'utiliser le potentiel harmonique :

$$E_{\text{élongations}} = \frac{k_{\text{élongations}}}{2} (l - l_0)^2 \quad [2.32]$$

où $k_{\text{élongations}}$ est la constante de force du lien, l est la longueur du lien et l_0 est celle d'équilibre. Cette équation est valide pour de petits déplacements, tels que ceux qui seront observés à basse température. Les vibrations intramoléculaires sont très énergétiques et sont donc caractérisées par de hautes fréquences, donc l'énergie thermique doit être élevée pour les exciter au-delà du niveau fondamental. La limitation de ce potentiel est lorsque l s'éloigne considérablement de la valeur d'équilibre, donc pour des températures élevées. L'énergie potentielle est plus faible lorsque $l < l_0$ et plus grande pour $l > l_0$ comparée aux valeurs expérimentales. La limitation principale est lorsque $l \gg l_0$, puisque l'énergie ne fait qu'augmenter et aucun plateau n'est obtenu, donc le potentiel

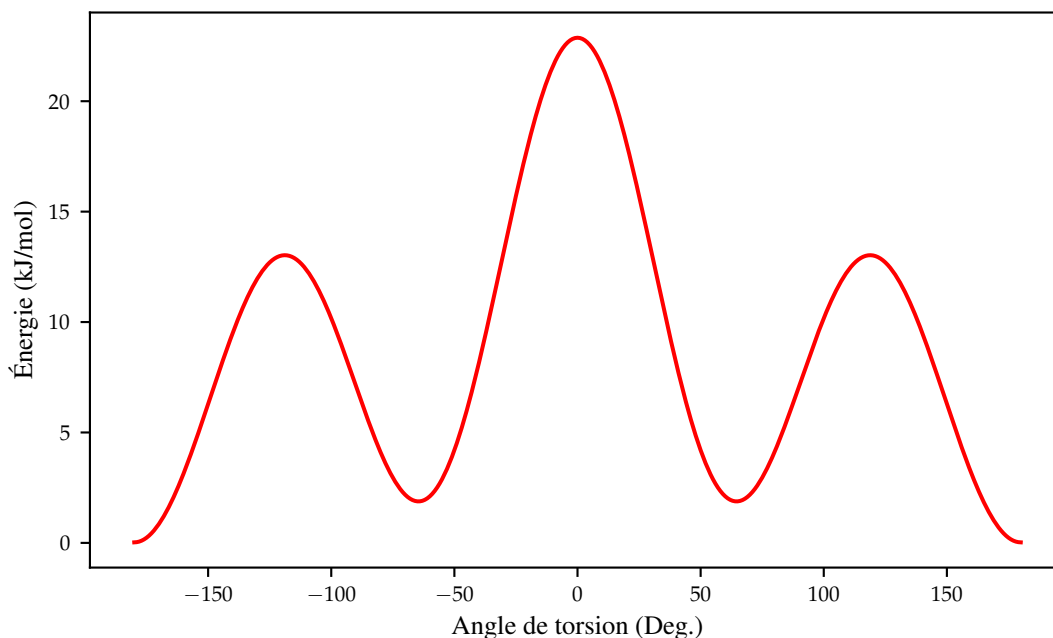


Figure 24 Exemple du comportement de l'énergie potentielle pour la rotation d'un angle dièdre selon l'équation 2.34. La valeur de K_1 , K_2 , K_3 et K_4 sont de 7,96, -4,34, 14,89 et -0,84 respectivement, en kJ/mol.

harmonique ne peut pas représenter le bris d'une liaison. Pour décrire des réactions chimiques, un potentiel comme celui de Morse doit être utilisé ou sinon, un critère numérique doit être appliqué afin que les liens se brisent à partir d'un certain l . De plus, pour une température extrêmement basse, les effets quantiques deviennent important, donc la dynamique moléculaire classique n'est plus adaptée.

Pour la flexion d'un angle, le potentiel harmonique est aussi utilisé :

$$E_{\text{angle}} = \frac{k_{\text{angle}}}{2}(\theta - \theta_0)^2 \quad [2.33]$$

où k_{angle} est la constance de force, θ est l'angle entre les trois particules et θ_0 est celui d'équilibre. Puisque ce potentiel est d'une forme harmonique comme la vibration, ces limitations sont similaires.

La rotation des angles dièdres (ou torsions) est l'interaction liante la plus importante aux températures ambiantes, les flexions et les vibrations demeurant près de leur valeur d'équilibre. Puisque

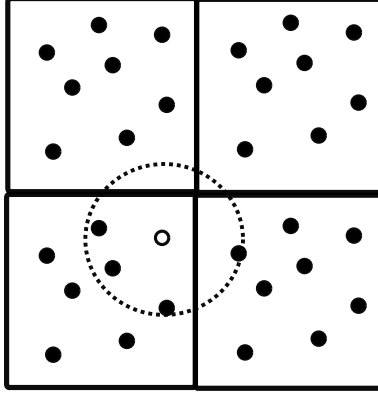


Figure 25 Exemple de limite périodique en dynamique moléculaire. Le cercle en pointillé représente le rayon de troncation des interactions.

celui-ci est de nature périodique, des cosinus peuvent représenter cette interaction. La forme utilisée dans ce projet est celle du champ de forces OPLS (44) (voir la figure 24 pour un exemple) :

$$E_{\text{torsion}} = \frac{1}{2}K_1(1 + \cos(\phi)) + \frac{1}{2}K_2(1 - \cos(2\phi)) + \frac{1}{2}K_3(1 + \cos(3\phi)) + \frac{1}{2}K_4(1 - \cos(4\phi))$$

[2.34]

2.3.3 Limite périodique

Dans ce projet, nous nous intéressons aux propriétés macroscopiques d'un LCP dans le massif ($N \approx 10^{24}$). En DM, les systèmes sont constitués de quelques milliers de particules, donc la fraction de molécules à la surface est très importante (proportionnelle à $N^{-1/3}$). Ceci va engendrer une différence importante dans les propriétés étudiées. Pour simuler des systèmes "infinis", où aucune surface n'est présente, on effectue une répétition périodique de notre système de taille finie dans l'espace, stratégie qualifiée de "conditions limites périodiques" (ou en anglais, *Periodic Boundary Conditions*, PBC) tel que montré à la figure 25. En pratique, si une molécule sort de la boîte, elle va entrer par l'autre côté. Chaque image périodique est donc constituée d'exactly les mêmes molécules, n'étant que des répétitions de la cellule de simulation originale. Cette méthode permet généralement de bien représenter les propriétés thermodynamiques du système (31, 45).

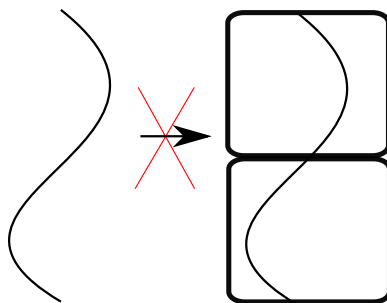


Figure 26 Une limitation des limites périodiques sur la représentation d'une longueur d'onde.

Cependant, si une particule interagit avec une de ses images périodiques, les interactions pourraient causer une symétrie structurale non désirée dans le système. Pour éviter ces difficultés, les portées des interactions intermoléculaires sont tronquées à une certaine distance. Le cercle en pointillé sur la figure 25 représente la limite des interactions de la particule. Il est important que la distance où les interactions sont tronquées ne dépasse pas la moitié de la taille de la boîte, sinon, une particule pourrait interagir simultanément avec plusieurs de ses images (convention de l'image minimum). De plus, puisque les interactions sont tronquées à une certaine distance, elles deviennent forcément toutes des interactions à courtes portées, un aspect qu'il faut considérer lors de l'interprétation des résultats. Il devient alors important d'avoir un rayon assez grand pour que l'énergie totale ne soit pas affectée.

Afin de sauver du temps de calcul, les logiciels utilisent une liste de voisins, qui correspond à une distance légèrement plus grande que le rayon de troncation (ce qui est appelé la peau ou "*skin*"). Cette liste est renouvelée à toutes les X étapes afin d'éviter de calculer à chaque étape la distance de toutes les particules par rapport à la référence.

Cependant, même si les limites périodiques permettent de simuler des systèmes "infinis", il demeure qu'il y a une limitation importante. Si une fluctuation est d'une longueur d'onde plus grande que la taille de la boîte, il sera impossible de l'observer dans le système (figure 26). Pour les cristaux liquides, on peut imaginer la phase cholestérique. Si notre boîte est trop petite, elle ne pourra pas représenter la bonne longueur de répétition de la rotation du directeur. Pour étudier ces phénomènes, il faut donc que le boîte de simulation soit au minimum de la taille de la longueur d'onde.

2.3.4 Ergodicité

En DM, l'évolution dans le temps du système est étudiée. Lorsqu'il est à l'équilibre thermodynamique, une moyenne est effectuée dans le temps pour calculer les propriétés thermodynamiques. Cependant, est-ce que cette moyenne dans le temps est la même que celle pour plusieurs configurations (moyenne dans l'espace) ? Si oui, ce système est dit ergodique : la moyenne dans le temps est équivalente à une moyenne dans l'espace, car sur un très long temps, le système se promène sur l'espace de phase et aura visité toutes les configurations. Le temps pour qu'un système explore toutes les configurations se nomment le temps de récurrence de Poincaré. Ce temps est immense pour un système macroscopique (31), donc il est plus simple expérimentalement d'appréhender les propriétés thermodynamiques d'un système en mesurant ponctuellement des propriétés macroscopiques (moyenne sur l'espace) plutôt que d'effectuer des mesures prolongées de propriétés microscopiques (moyenne dans le temps).

L'ergodicité est ainsi reliée à l'échelle de temps étudiée (voir la référence (46) pour une discussion plus détaillée), en particulier le temps de relaxation interne du système τ_{int} (le temps pour perdre la mémoire de l'état précédent) et le temps d'observation externe τ_{ext} . Leur ratio se nomme le nombre de Deborah (D) :

$$D = \frac{\tau_{int}}{\tau_{ext}} \quad [2.35]$$

Lorsque $D > 1$, le système n'est pas ergodique puisque le temps d'observation est insuffisant pour permettre au système de s'équilibrer et vice-versa. Pour illustrer un système non ergodique, nous pouvons penser à un château de carte sur une table. Celui-ci est hors-équilibre, puisque le château est moins stable que lorsque les cartes sont éparpillées sur la table. Si le temps d'observation est très court ($D \gg 1$ ou $\tau_{int} \gg \tau_{ext}$), la hauteur moyenne du château est stable. Cependant, pour un temps d'observation plus long ($D \ll 1$ ou $\tau_{int} \ll \tau_{ext}$), il est probable qu'une vibration fasse tomber le château de carte. Donc, durant un temps d'observation court, le système est figé dans une structure métastable. Ainsi, la hauteur moyenne de plusieurs château de carte ne sera pas la

même que la moyenne pour un seul château de carte sur un temps long, cet exemple n'est alors pas ergodique.

2.3.5 Erreurs aléatoires

Tel que discuté à la section 2.1.1, il y a des erreurs d'arrondissement, en plus des erreurs de troncation associées aux algorithmes. Ainsi, des intertitudes sont présentes aux valeurs calculées. On peut généralement approximer ces erreurs comme étant aléatoires (les erreurs systématiques seront présentées à la section 2.4.2), donc suivant une distribution gaussienne. L'écart-type (σ) permet de décrire les déviations par rapport à la moyenne pour une distribution normale. Pour une déviation de $\pm\sigma$, 68% des valeurs sont contenues à l'intérieur de cet interval. Dans ce mémoire, l'intervall de confiance des incertitudes sera mentionné dans le titre du graphique ou du tableau.

De plus, puisque nous avons un nombre fini de mesures (N), il y a une incertitude reliée à la moyenne calculée (l'erreur type ET). Cette erreur est donnée par le théorème de la limite centrale :

$$ET_{moyenne} = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad [2.36]$$

L'erreur type sur σ^2 (la variance) est :

$$ET_{\sigma^2} = \sigma^2 \sqrt{\frac{2}{N-1}} \quad [2.37]$$

Par exemple, considérons des nombres aléatoires réels entre 0 et 1. Si nous prenons peu de mesures, et ce même en absence d'erreurs systématiques, la moyenne calculée ne sera pas assurément 0,5, mais avec une infinité de mesures, nous obtiendrons 0,5 selon les limites de l'erreur numérique. L'erreur type est ainsi différente de l'écart-type, puisque ce dernier représente les déviations à la moyenne et non l'erreur sur la moyenne. Cependant, les équations précédemment présentées décrivant les erreurs types supposent qu'il n'y a aucune corrélation entre les valeurs (i.e., aucun

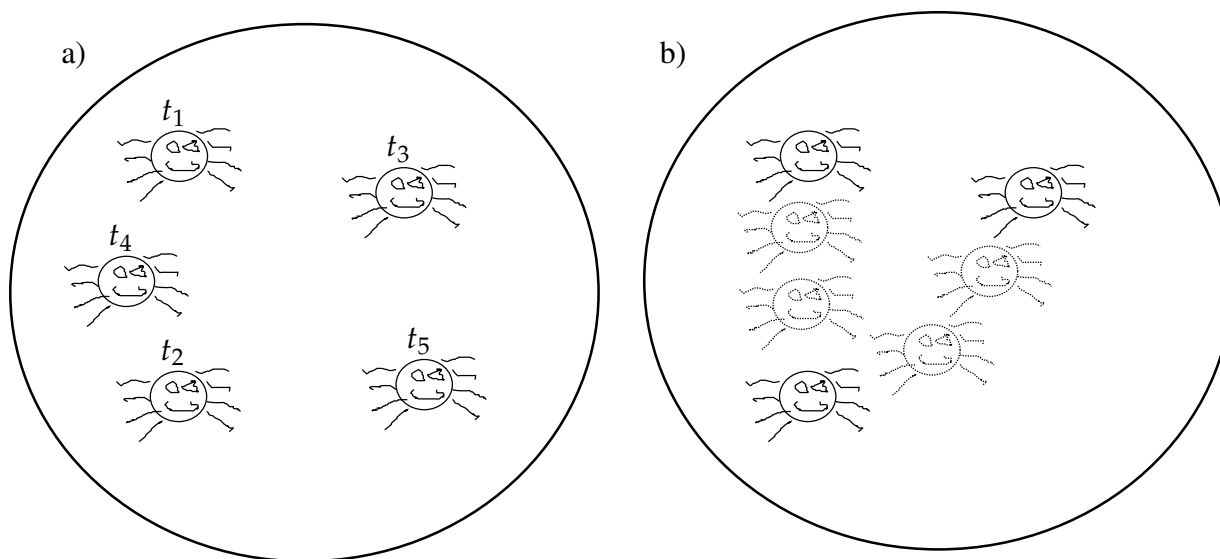


Figure 27 Déplacement d’une araignée, en a) sur de grands intervalles de temps et en b) regard entre deux temps (pointillé) pour trois temps.

biais dans l’échantillonnage), ce qui n’est pas toujours le cas pour des mouvements rapides comme en DM. La figure 27 illustre la corrélation possible causée par la rapidité d’acquisition de données. Par exemple, en a), le mouvement de la noble créature semble relativement aléatoire. Cependant, lorsque nous prenons des mesures plus rapidement comme en b), l’araignée se déplace linéairement entre deux temps. En dynamique moléculaire, si nous avons une énergie moyenne de 5000 avec un écart-type de 100, à partir d’une énergie instantanée de 5100, il pourrait être moins probable d’obtenir une valeur de 4900 comparée à 5000 pour l’étape suivante.

Alors, puisque les pas d’intégration utilisés dans les simulations de dynamique moléculaire sont très courts, il est nécessaire de corriger l’erreur type due à la corrélation entre les valeurs. La méthode la plus simple est de faire des moyennes sur des intervalles de temps suffisamment grand pour que la corrélation soit perdue. La section 6.4.1 du *Computer simulation of liquids* de Allen et Tildesley contient les formules pour la correction rigoureuse qui permettent d’estimer les temps minimums pour effectuer un échantillonnage optimal des données de simulation.

Dans ce projet de maîtrise, l’écart-type sera utilisé au lieu de l’erreur-type, puisque les déviations par rapport à la moyenne ont été considérées plus importantes que l’erreur sur la moyenne.

2.4 Choix de la méthode pour le projet

Afin d'étudier des échelles de temps suffisamment grandes pour les LCP, une méthode par calculs quantiques ne serait pas viable, due au nombre immense d'électrons. Un système de plus de 100 atomes ne pourrait pas être étudié pendant un temps assez long avec les outils disponibles en 2017. Représenter chaque atome par une particule qui interagit de façon classique selon les équations de Newton est plus rapide, mais elle est adaptée pour quelques milliers d'atomes. Ainsi, pour les LCP, il est nécessaire de représenter un groupe d'atomes par une seule particule, afin de réduire les degrés de liberté. Une méthode dite semi-atomistique (figure 28) sera utilisée où les parties rigides sont représentées par des ellipsoïdes qui interagissent selon le potentiel GB (équation 2.24). Les méthyles des chaînes sont des sphères Lennard-Jones (équation 2.22), où les hydrogènes sont fusionnés au carbone (atome uni). L'utilité des sphères bleues de la figure 28 sera décrite plus loin. Cette diminution drastique du nombre de degrés de liberté décrits explicitement va permettre d'étudier des systèmes de près de 100 000 atomes, ce qui correspond à environ 20 000 particules. Une quantité d'information intéressante sur les détails microscopiques jugés pertinents du système sera conservée, comme la distribution des angles dièdres de la chaîne flexible ou l'effet pair-impair du nombre d'atomes de carbone des chaînes (47, 48). Cette méthode hybride où les parties flexibles sont représentées par des sphères et les parties rigides par des ellipsoïdes a été développée par Wilson et son groupe à l'Université de Durham (40, 41, 47), autant pour les MCLCP et que les SCLCP.

L'énergie potentielle (U) globale est (légèrement modifiée de la référence (41)) :

$$\begin{aligned}
 U = & \sum_{\text{élongation}} U_{\text{élongation}} + \sum_{\text{angle}} U_{\text{angle}} + \sum_{\text{torsion}} U_{\text{torsion}} \\
 & + \sum_i^{\text{sphères}} \sum_{j<i}^{\text{sphères}} U_{LJ} + \sum_i^{\text{ellipsoïdes}} \sum_{j<i}^{\text{ellipsoïdes}} U_{GB} + \sum_i^{\text{sphères}} \sum_{j<i}^{\text{ellipsoïdes}} U_{GB}
 \end{aligned} \tag{2.38}$$

où $U_{\text{élongation}}$, U_{angle} , U_{torsion} sont les équations de la section 2.3.2, U_{LJ} est donné par l'équation

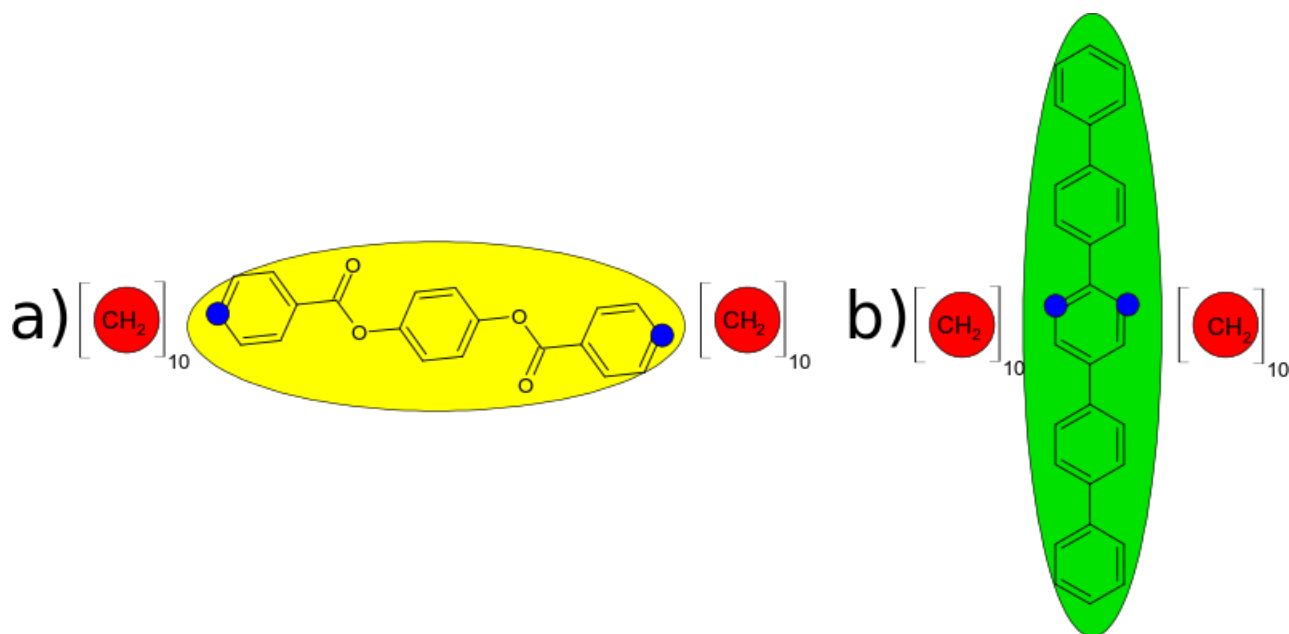


Figure 28 Représentation du polymère cristaux liquides par des ellipsoïdes et des sphères. En a), la partie longitudinale et en b), celle latérale.

2.22 et U_{GB} par l'équation 2.24.

Si certains détails dans la chaîne ne sont pas jugés pertinents, il est possible d'approximer les chaînes par un potentiel de type billes-ressorts. Cette approximation permet d'étudier des temps de simulation plus longs et des systèmes plus gros, comme des LCE (49, 50). Les élastomères sont généralement macroscopiquement isotropes, mais composés de microdomaines anisotropes (section 1.5) et le but des auteurs est habituellement d'étudier cette transition sous l'imposition d'un champ de déformation mécanique. Une autre possibilité pour simuler les cristaux liquides polymères est l'utilisation de la dynamique dissipative de particules (DPD), dont le principe consiste à regrouper plusieurs atomes en une seule particule. La DPD a notamment permis d'observer la transition de phase isotrope-nématique (41).

En résumé, la simulation de LCP, tout en conservant des détails atomistiques, est possible grâce à la méthode hybride Gay-Berne/Lennard-Jones (GB/LJ). La phase nématique a déjà été obtenue par simulation à partir de la phase isotrope en refroidissant (47, 48), mais aucun groupe n'a observé la phase smectique A sans l'application d'un potentiel externe pour orienter les ellipsoïdes. En

approximant les chaînes par des billes-ressorts, il est aussi possible d'étudier la transition des polydomaines vers des monodomaines pour des LCE sous un champ mécanique. Dans ce projet, afin d'investiguer les détails atomistiques de la chaîne, chaque méthyle de la chaîne sera remplacé par une sphère LJ (type atome-unie).

2.4.1 Étapes du projet

Création du champ de forces

La première étape est de trouver les paramètres liants et non liants du champ de forces pour la DM. Puisque les molécules sont relativement petites, les méthodes *ab initio* comme MP2 peuvent être utilisées pour les définir. Cette méthode permet de trouver autant les paramètres liants que non liants. Cette étape a été effectuée durant la maîtrise et sera décrite à la section 3.1. La paramétrisation d'un champ de forces par calculs quantiques n'a jamais été faite auparavant pour des LCP (au meilleur de mes connaissances).

Étude de la chaîne de contrôle

Une fois les paramètres du champ de forces établis, la chaîne de contrôle, c'est-à-dire le LCP sans la partie latérale de la figure 28b), pourra être étudiée afin de vérifier la stabilité de la méthode. Cette partie est aussi essentielle pour comparer avec le LCP potentiellement auxétique. Cette étape est terminée et sera décrite à la section 3.2.

Étude du LCP auxétique

Une fois qu'une méthode robuste est obtenue pour la simulation de la chaîne de contrôle, la partie latérale peut être ajoutée. Celle-ci va permettre de calculer les coefficients de Poisson à l'aide d'un étirement, tel qu'utilisé par Aldred et Moratti en 2005 (20). Cette étape n'a pas pu être complétée durant la maîtrise.

Étude des différents paramètres

La dernière étape sera d'étudier l'effet des différents paramètres, comme la longueur de la chaîne, sur le coefficient de Poisson, afin de trouver lesquels mènent à un réel comportement auxétique. Cette étape n'a pas pu être complétée durant la maîtrise.

2.4.2 Limitations de la méthode

Malgré que le remplacement des parties rigides par des ellipsoïdes permet de réaliser des simulations sur des temps plus longs et des systèmes plus gros, l'étude des transitions de phase demeure difficile. En effet, le groupe de Wilson à Durham utilise souvent un potentiel externe pour aligner les mésogènes, puis le retire afin de vérifier la stabilité de la mésophase. Même si ce potentiel permet juste d'aligner les mésogènes, la phase SmA, donc la formation de couches, a aussi été observée par son groupe et son collaborateur Illynskyy (41, 51, 52).

Il est particulièrement difficile d'observer les transitions de phases, puisque les fluctuations impliquées se manifestent à l'échelle macroscopique (53) et qu'il est impossible de représenter une fluctuation de dimension supérieure à la taille de la boîte (section 2.3.3). Le court temps de simulation ne permet pas non plus d'explorer de manière étendue l'espace des phases, la validité de l'hypothèse ergodique n'est pas vérifiée. Il est nécessaire que le temps de simulation soit suffisant pour que les propriétés thermodynamiques (i.e. température, énergie, densité, ...) soient constantes dans le temps, cependant il n'est pas possible de savoir si cet état est stable ou métastable durant une courte simulation. Même si l'énergie est équilibrée, la structure pourrait être métastable en quelques nanosecondes de simulation.

Le groupe de Wilson et ces collaborateurs ont tout de même observé l'apparition de la phase nématique, en 1998, sans l'application du potentiel externe pour un MCLCP (47) (paramètre d'ordre nématique de 0,5). Un résultat similaire a aussi été observé par un autre groupe en 2006 (48) et en 2016 (54) avec un potentiel de type bille-ressort. Puisque des transitions de phase ont déjà été

observées dans la littérature, l'hypothèse est que le temps de simulation de la dynamique moléculaire avec un potentiel GB/LJ est suffisant pour étudier ces phénomènes.

Dans la méthode utilisée dans ce projet, il n'y a aucune interactions électrostatiques. Ces interactions sont incluses indirectement dans les interactions non-covalentes GB ou LJ. Cependant, les interactions électrostatiques sont à plus longues portées que celles de dispersion, ce qui n'est pas décrit dans notre modèle. Ainsi, la description des ponts hydrogènes, étant de nature majoritairement électrostatique, n'est pas possible avec la méthode actuelle. Toutefois, les molécules étudiées dans ce projet ne peuvent pas former des ponts hydrogènes.

Une autre limitation très importante de la méthode utilisée est la perte des degrés de liberté de la partie rigide. Quoique cette approximation peut être intéressante à basse température, sa validité est compromise à très haute température. Par exemple, on peut imaginer que la partie rigide va se déformer. Cette approximation va avoir pour effet d'augmenter la température de transition et la stabilité de la phase liquide cristalline par rapport à un système expérimental. De plus, les transitions de phase devraient être sur une plage de température plutôt qu'une température précise, puisque les simulations sont courtes et pour des systèmes microscopiques. Il est alors nécessaire d'effectuer une moyenne sur plusieurs configurations.

Finalement, les paramètres du champ de forces obtenus dans ce projet de maîtrise ne sont pas validés par rapport à des données expérimentales, ce qui est une faiblesse du projet. Initialement, le but était de comparer les comportements des simulations aux données expérimentales des LCP potentiellement auxétiques (températures de transition de phase, distances interchouches, ...). Cependant, l'ajout des chaînes siloxanes était trop complexe pour un nouveau projet. L'hypothèse que le potentiel GB va surestimer systématiquement les températures de transition de phase est plausible, cependant il est difficile de confirmer si cette hypothèse est vraie, puisque l'absence des chaînes siloxanes flexibles devraient aussi augmenter la température de transition de phase. Donc, il est impossible de savoir si le champ de forces a un impact important sur la température de transition de phase sans données expérimentales. Pour des travaux futurs, il serait important de valider le

champ de forces, puisqu'il n'est pas impossible qu'un aspect qui n'a pas été considéré dans cette section pourrait induire une température de transition de phase inférieure à celle expérimentale, le nombre d'approximations utilisé étant considérable.

Chapitre 3

Résultats et discussion

L'analyse des données est effectuée à l'aide de scripts en langage [Python](#), avec les librairies Scipy (55) (ajustement de courbe non linéaire), Numpy (56) (calcul matriciel), Pandas (57) (structuration des données), MPI4PY(58–60) (calcul parallèle) et Matplotlib (61) (graphiques). La plupart des codes utilisés pour l'analyse et les graphiques sont sur mon répertoire Github <https://github.com/EtiCui/Msc-UdeS>. Les figures ont été dessinées à l'aide d'[Inkscape](#). Le logiciel de visualisation des DM est Ovito (62). Le logiciel de dessin de molécules en deux dimensions est [Chemsketch](#).

3.1 Paramétrisation du champ de forces

3.1.1 Approche computationnelle

Les paramètres liants et non liants du champ de forces sont obtenus à l'aide de calculs *ab initio*. Le logiciel utilisé est ORCA (63). La méthode est RI-SCS-MP2 avec l'ensemble de bases cc-PVDZ (64). MP2 est pour la théorie de Møller–Plesset de second degré (section 2.2.2). SCS signifie *spin-component scaling*, qui utilise différents facteurs d'échelle pour les spins de même signes ou de signes opposés afin de calculer l'énergie de corrélation. Cette méthode permet d'obtenir de meilleurs résultats pour les interactions non covalentes (65, 66). Finalement, RI signifie Résolution de l'Identité et permet d'accélérer les calculs en approximant certaines intégrales, demandant environ 10% du temps de calcul, en introduisant une erreur faible d'environ 0,1kcal/mol, comparativement à la méthode MP2 conventionnelle (67).

Cette méthode a été choisie puisqu'elle devrait donner de bons résultats pour les interactions non covalentes et l'approximation RI permet un temps de calcul raisonnable. De plus, même si la plupart des paramètres auraient pu provenir d'un autre champ de forces comme OPLS, il a été préférable de tout redéfinir, afin qu'ils proviennent d'une même méthode.

3.1.2 Paramètres liants

La première étape consiste à optimiser les géométries et de calculer les fréquences de vibration, afin de s'assurer que les structures se trouvent dans un minimum d'énergie potentielle. L'obtention d'une fréquence de vibration négative (imaginaire pour être exact) indique un état de transition. Pour ce champ de forces, nous allons supposer la transférabilité des paramètres, c'est-à-dire que les paramètres définis à la figure 29, seront les mêmes pour tous les liens, angles et torsions similaires. Cette approximation est généralement valide. Par exemple, les vibrations entre les différents liens dans une chaîne alcane ne varient que très peu entre eux le long de la chaîne. De plus, pour le monomère latérale, seulement trois cycles aromatiques ont été modélisés au lieu de 5 pour accélérer le temps des calculs. Cette réduction ne devrait pas considérablement affecter les constantes de forces de la chaîne connectée.

Afin d'obtenir les paramètres physiques du champs de forces, un ajustement moindre carrés non linéaire a été utilisé avec l'algorithme de Levenberg-Marquardt. En rétrospection, toutes les fonctions dans cette partie sont linéarisables (à variables multiples pour le dièdre) et des algorithmes d'ajustement linéaire auraient sans doute aussi fonctionné. Cependant il n'y a eu aucun problème de convergence vu la simplicité des équations.

Élongations

$$E_{\text{élongation}} = \frac{k_{\text{élongation}}}{2} (l - l_0)^2 \quad [3.1]$$

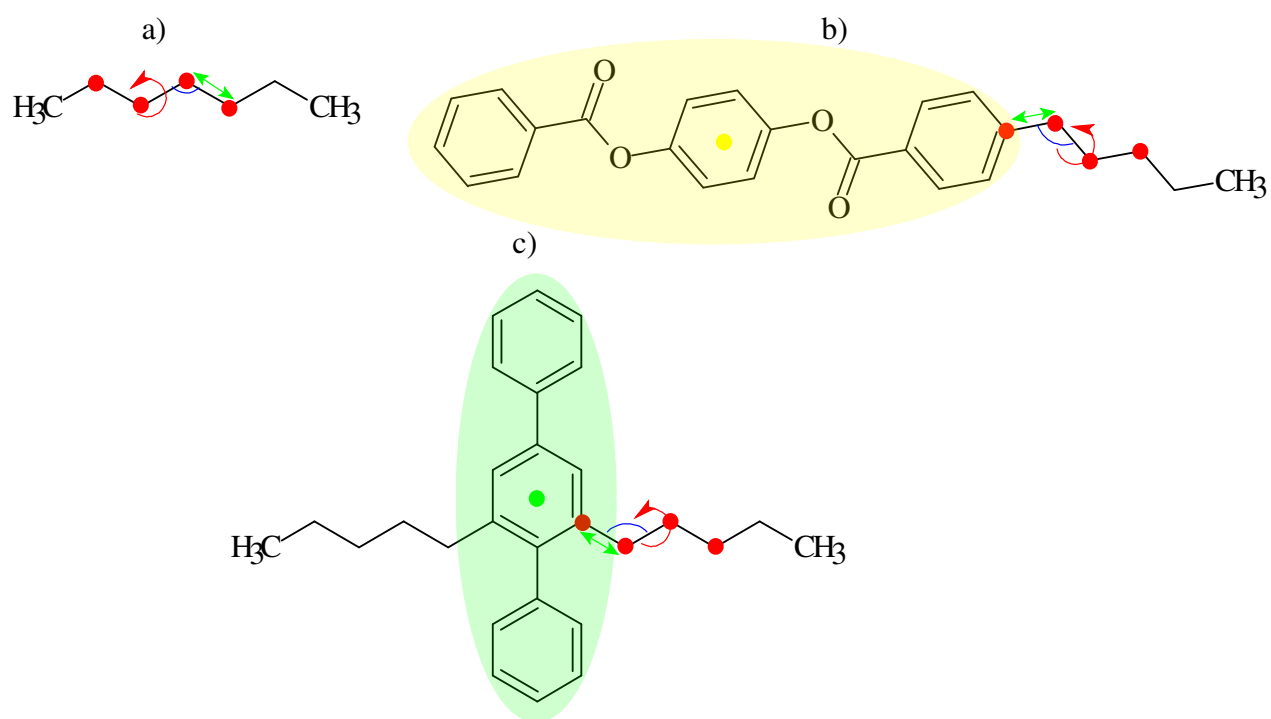


Figure 29 Paramètres à calculer pour le champ de force du polymère cristaux liquides. En a) la chaîne alcane, b) la partie longitudinale et c) celle latérale (seulement 3 cycles sur 5). Les liens sont en vert, les angles en bleu et les dièdres en rouge. Les carbones associés aux dièdres sont en rouge et le centre de masse des ellipsoïdes en vert (latérale) et jaune (longitudinale).

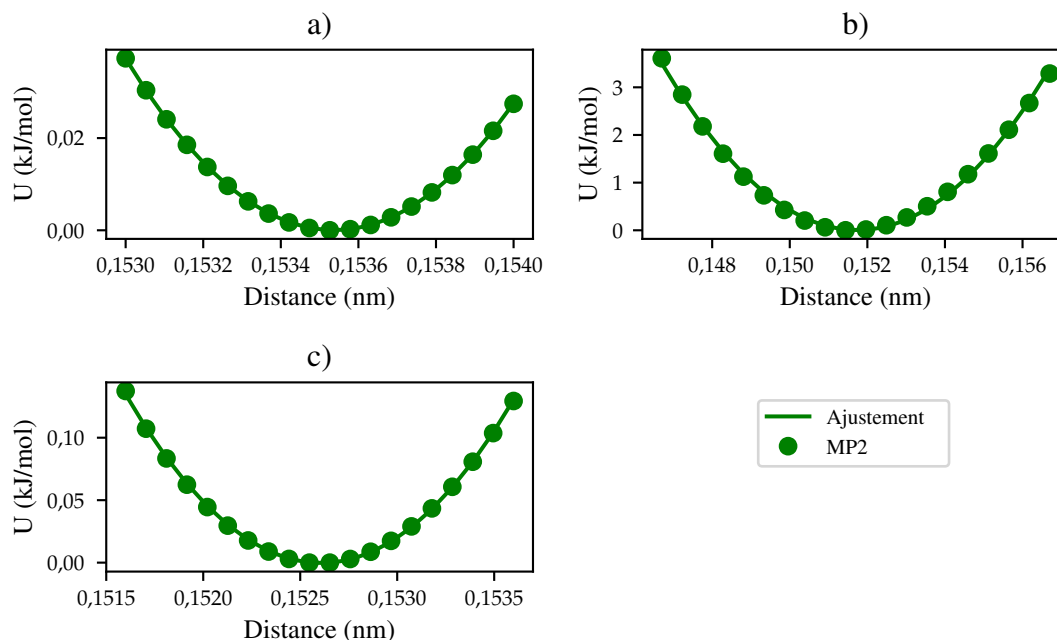


Figure 30 Résultats *ab initio* et courbes d'ajustement pour les élongations. En a), la chaîne alcane, b) la partie longitudinale et c) la partie latérale.

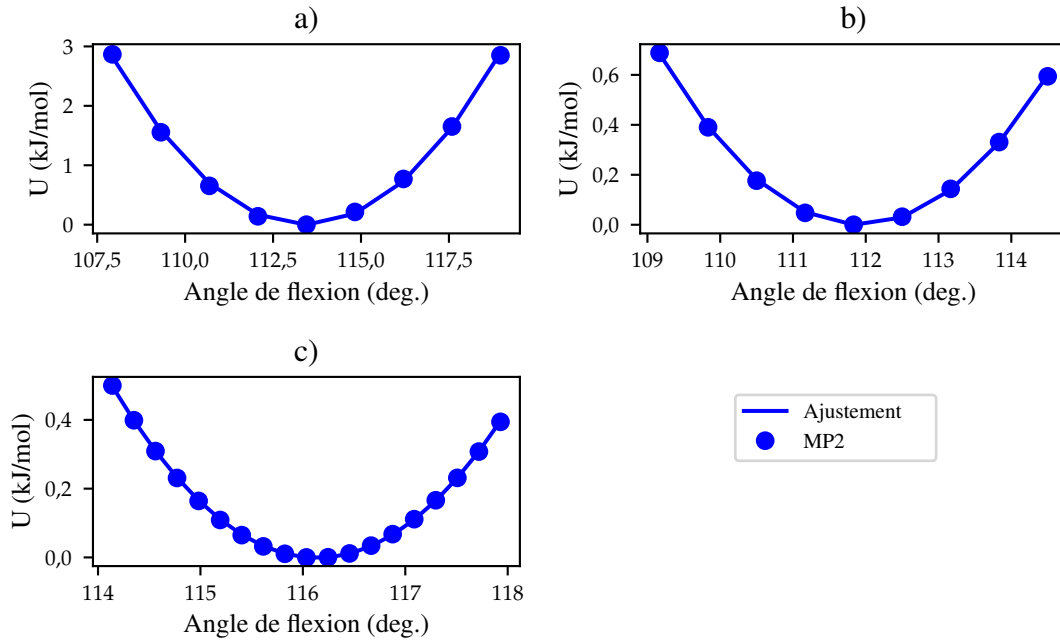
Afin de trouver les constantes de forces pour les élongations (équation 3.1) par calcul *ab initio*, la procédure utilisée consiste à augmenter et de diminuer la distance entre les deux atomes par rapport à la position d'équilibre. Il est important que le déplacement soit assez faible pour que l'approximation harmonique reste valide. Les résultats pour les trois liens à définir sont illustrés dans la figure 29 et les constantes obtenues sont rapportées dans le tableau 2. Les courbes d'ajustement concordent avec les résultats obtenus par calcul MP2. Les constantes de forces des liens CH_2 avec la partie longitudinale ou latérale sont légèrement plus rigides que celle $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, mais demeure assez similaire. Tel que discuté dans la section de la théorie, les fréquences de vibration d'un lien sont rapides, ce qui est le facteur limitant pour la durée du pas d'intégration. Puisque dans notre modèle, les élongations C-H ne sont pas présentes, le temps d'intégration est de 2 fs.

Angles

$$E_{\text{angle}} = \frac{k_{\text{angle}}}{2} (\theta - \theta_0)^2 \quad [3.2]$$

Tableau 2 Paramètres pour les termes d'élongations

Élongations	$k_{\text{élongations}} (10^2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol nm}^2})$	$l_0 (\text{nm})$
CH ₂ -CH ₂	1289	0,1535
CH ₂ -longi.	1331	0,1526
CH ₂ -lat.	1376	0,1517

**Figure 31** Résultats *ab initio* et courbes d'ajustement pour les flexions. En a), la chaîne alcane, b) la partie longitudinale et c) la partie latérale .

Pour calculer les constantes des termes de la flexion des angles (équation 3.2), la procédure est très similaire à celle utilisée pour déterminer les paramètres des termes des élongations, c'est-à-dire que l'angle est légèrement varié de sa position d'équilibre. Les résultats sont présentés dans le tableau 3 et la figure 31. Les constantes de forces sont en rad^2 et non deg^2 , puisque c'est ce qui est utilisé dans le logiciel LAMMPS. Dans la figure, on remarque que l'approximation suit la tendance des données MP2. Cependant, pour la flexion CH₂-CH₂-CH₂ et avec la partie longitudinale (CH₂-CH₂-longi.), certaines valeurs ont été éliminées puisqu'elles n'étaient plus valides dans l'approximation harmonique, expliquant pourquoi il y a moins de valeurs dans ces deux graphiques. Les constantes de forces des flexions sont considérablement plus faibles que ceux pour les élongations, donc les

flexions de ces angles sont moins énergétiques. L'angle avec la partie latérale (CH₂-CH₂-lat.) est plus rigide que les deux autres, cette différence est probablement causée par une répulsion entre le cycle et le carbone voisin. Pour la partie longitudinale, lors de l'optimisation, le cycle est devenu perpendiculaire à la chaîne, ce qui pourrait s'expliquer par l'angle moins rigide.

Tableau 3 Paramètres pour les termes de la flexion des angles

Flexions	$k_{flexion}(\frac{kJ}{mol\ rad^2})$	$\theta_0(deg.)$
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	308	113
CH ₂ -CH ₂ -longi.	299	112
CH ₂ -CH ₂ -lat.	408	116

Dièdres

$$E_{torsion} = \frac{1}{2}K_1(1 + \cos(\phi)) + \frac{1}{2}K_2(1 - \cos(2\phi)) + \frac{1}{2}K_3(1 + \cos(3\phi)) + \frac{1}{2}K_4(1 - \cos(4\phi)) \quad [3.3]$$

Les termes du champ de forces associées aux rotations des angles dièdres sont des paramètres primordiaux du champ de forces pour décrire la mobilité de la chaîne. Comme dans le cas des termes pour la flexion et de l'élongation, la procédure consiste à faire varier l'angle de torsion de la molécule et d'en calculer l'énergie résultante. Les résultats sont présentés à la figure 32 et les constantes de l'équation 3.3 dans le tableau 4. Ces calculs étant très longs, moins de valeurs sont présentes pour les angles de torsions avec la partie latérale et longitudinale. Les courbes concordent avec les résultats MP2, à l'exception de la rotation de l'angle dièdre avec la partie latérale. Cette dernière a eu plusieurs problèmes de convergences par calcul MP2.

Il est importante de préciser que plusieurs combinaisons de constantes peuvent mener à des courbes similaires. Ainsi, l'interprétation de ces constantes peut être dangereuse, mais l'important pour ce projet est que l'équation représente bien l'énergie calculée. Supposons qu'il y a 10 combinaisons possibles et qu'une seule correspond à la bonne interprétation physique (ex : le coefficient K_1 doit

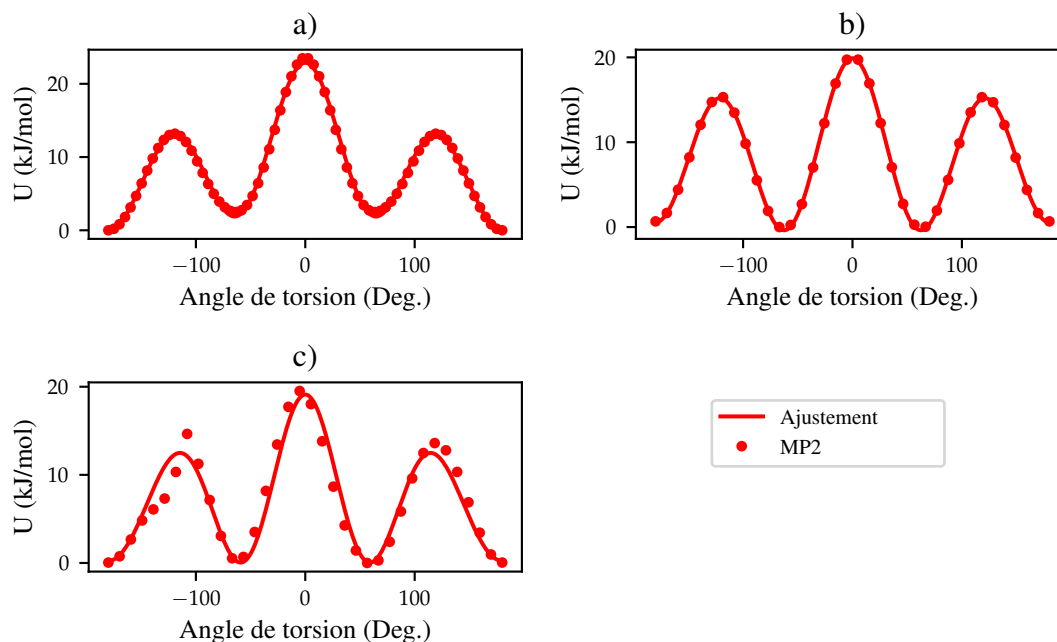


Figure 32 Résultats *ab initio* et courbes d'ajustement pour les torsions. En a), la chaîne alcane, b) la partie longitudinale et c) la partie latérale.

avoir une valeur importante pour la torsion du butane, car un maximum est obtenu à tous les 360 degrés lorsque les carbones sont éclipsés (68)), les 10 possibilités dans notre cas pourraient être utilisées, puisque le but est de reproduire les énergies MP2, peu importe les constantes ou l'équation utilisées.

À la figure 29, l'angle dièdre avec l'ellipsoïde (sphères jaune, rouge 1, rouge 2 et rouge 3 en partant de la gauche de la figure), n'ont pas été calculés. Au début du projet, ce dièdre n'a pas été défini puisque dans le cas de la partie longitudinale, si nous approximations par l'ellipsoïde, l'énergie autour de ce lien serait identique. Cependant, à l'équilibre, la chaîne est perpendiculaire au cycle et il y a une barrière à la rotation lorsqu'ils sont parallèles. Ainsi, l'absence de la définition du dièdre pourrait augmenter la flexibilité du système et diminuer la température de transition de phase. Pour la partie latérale, ce paramètre serait important à définir, mais il n'intervient que si la partie auxétique est introduite, ce qui n'a pas été effectué durant la maîtrise.

Tableau 4 Paramètres pour les termes de la torsion

Torsions	$K_1(\frac{kJ}{mol})$	$K_2(\frac{kJ}{mol})$	$K_3(\frac{kJ}{mol})$	$K_4(\frac{kJ}{mol})$
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	7,96	-4,34	14,89	-0,84
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -longi.	2,56	-3,40	16,78	-0,29
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -lat.	4,41	-1,97	14,37	-2,83

3.1.3 Paramètres non liants

Afin de calculer les paramètres non liants pour les groupements méthyles de la chaîne et pour les parties rigides, la procédure consiste à optimiser les géométries, puis à faire varier la distance entre deux molécules pour en calculer l'énergie. Cette énergie est ensuite comparée aux deux molécules isolées pour trouver l'énergie d'interaction :

$$E_{\text{interaction}} = E_{\text{dimère}} - 2E_{\text{monomère}} \quad [3.4]$$

Des rotations des molécules sont effectuées afin de moyenner les interactions. Tel que discuté dans la section 2.3.2, la limitation principale provient du fait que ces interactions sont pour des paires d'atomes. Aucune information n'a été trouvée sur quelconque surestimation ou sousestimation des paramètres. Dans le cas d'un potentiel anisotrope comme GB, l'erreur pourrait dépendre de l'orientation, ce qui complique davantage la situation. De plus, par méthode quantique, les interactions non covalentes sont un défi important (d'où l'utilisation de la méthode SCS-MP2), donc une sousestimation systématique des interactions par paires est possible.

Partie flexible

$$U^{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad [3.5]$$

Pour calculer les paramètres LJ des sphères de la partie flexible, deux molécules de méthane sont approchées l'une de l'autre et l'énergie d'interaction calculée. Idéalement, il aurait fallu approcher

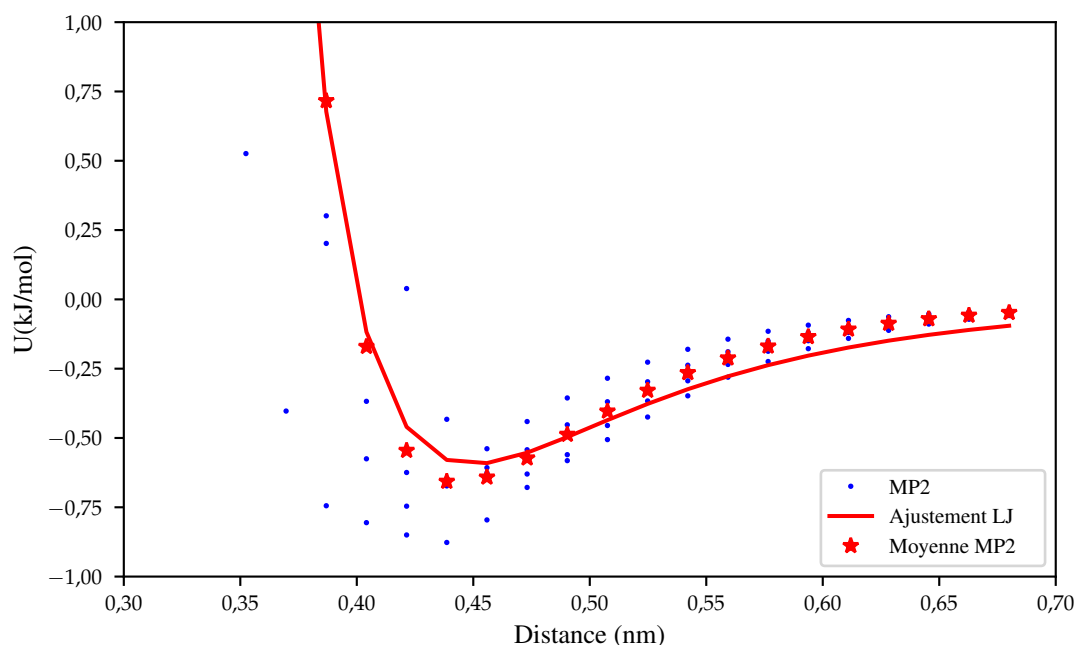


Figure 33 Résultats *ab initio* de différentes rotations du méthane, le résultat moyen et la courbe d'ajustement Lennard-Jones.

deux CH_2 , par contre les calculs quantiques décrivent les électrons, donc un lien aurait été formé et $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ aurait été obtenu. La différence d'énergie calculée serait majoritairement associée au lien, ce qui n'est pas pertinent pour le champ de forces.

Un ajustement moindres carrés non linéaire de l'équation 3.5 a été effectué sur la moyenne des énergies d'interaction de la molécule de méthane ayant subi des rotations. Une statistique de Boltzmann pour une température de 800K a été appliquée lors de la minimisation des moindres carrés, afin de donner moins de poids aux valeurs de très haute énergie. La température de 800K a été choisie, puisque c'est celle qui permettait une meilleure convergence pour le potentiel GB de la prochaine section. Les résultats sont présentés à la figure 33 et au tableau 5. La courbe représente relativement bien l'énergie potentielle, mais on remarque tout de même que la profondeur du puits n'est pas parfaite. Un poids statistique pour une température plus faible aurait pu être préférable pour le méthane, mais une même méthode entre la définition des paramètres LJ et GB de la prochaine section n'aurait pas été préservée.

À titre de comparaison, le champ de force OPLS utilise comme paramètres pour un groupement CH₂ atomes unis (voir <https://dasher.wustl.edu/tinker/distribution/params/oplsaa.prm>), un σ de 0,3905 nm et un ϵ de 0,4937 kJ/mol. La valeur de σ obtenue par MP2 est assez proche de celle d'OPLS, mais il y a une différence notable pour ϵ . En effet, le champ de forces utilise un potentiel effectif qui reproduit des données expérimentales, ce qui n'est pas le cas dans notre projet. L'ordre de grandeur est toutefois similaire et il aurait été difficile de trouver le potentiel effectif du potentiel GB de la section suivante. Un ϵ plus grand augmente la force des interactions, ce qui pourrait rendre la température de transition de phase nématique ou smectique vers isotrope plus élevée pour un cristal liquide.

Tableau 5 Paramètres Lennard-Jones obtenus par l'ajustement des moindres carrés des résultats MP2

Molécule	σ (nm)	ϵ (kJ/mol)
CH ₄	0,401	0,594

Partie rigide

Pour le calcul des paramètres GB de la partie rigide, la procédure est très similaire à celle utilisée pour définir les paramètres du méthane, mis à part l'introduction de l'orientation. Pour définir les paramètres, 4 configurations sont requises : en croix (X), en T (T), côte à côte (ll) et bout à bout (z). Des rotations autour de l'axe de la molécule sont effectuées et l'ajustement des moindres carrés non linéaire est considéré sur la moyenne des rotations. Un poids de Boltzmann de 800K est utilisé pour donner une plus grande importance aux valeurs du puits. D'un point de vue pratique, au lieu d'utiliser la formule complète du potentiel Gay-Berne (équation 2.24), la formule pour chaque configuration orthogonale (voir la référence (36)) a été utilisée pour faciliter la convergence. Cette procédure permet d'obtenir les paramètres nécessaires pour un ellipsoïde uniaxial : la profondeur du puits en croix (ϵ_X), celle bout à bout (ϵ_b), celle côte à côte (ϵ_{ll}), celle en T (ϵ_T), la largeur du puits (σ_c), la largeur de l'ellipsoïde (σ_d), la longueur de l'ellipsoïde (σ_l) et les exposants empiriques ν et μ .

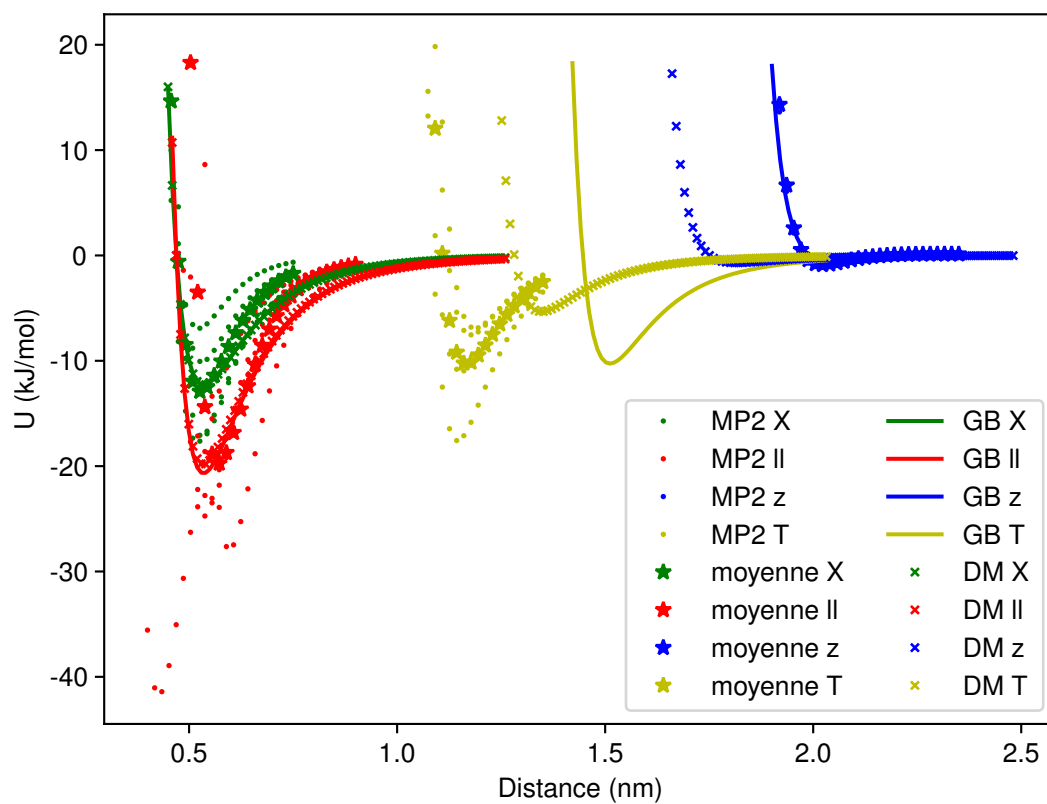


Figure 34 Résultats *ab initio* (MP2) pour la partie longitudinale, sa moyenne (moyenne), l'ajustement Gay-Berne (GB) et les résultats utilisés pour la dynamique moléculaire (DM) pour la configuration en croix (X), côte à côte(II), bout à bout (z) et en T (T).

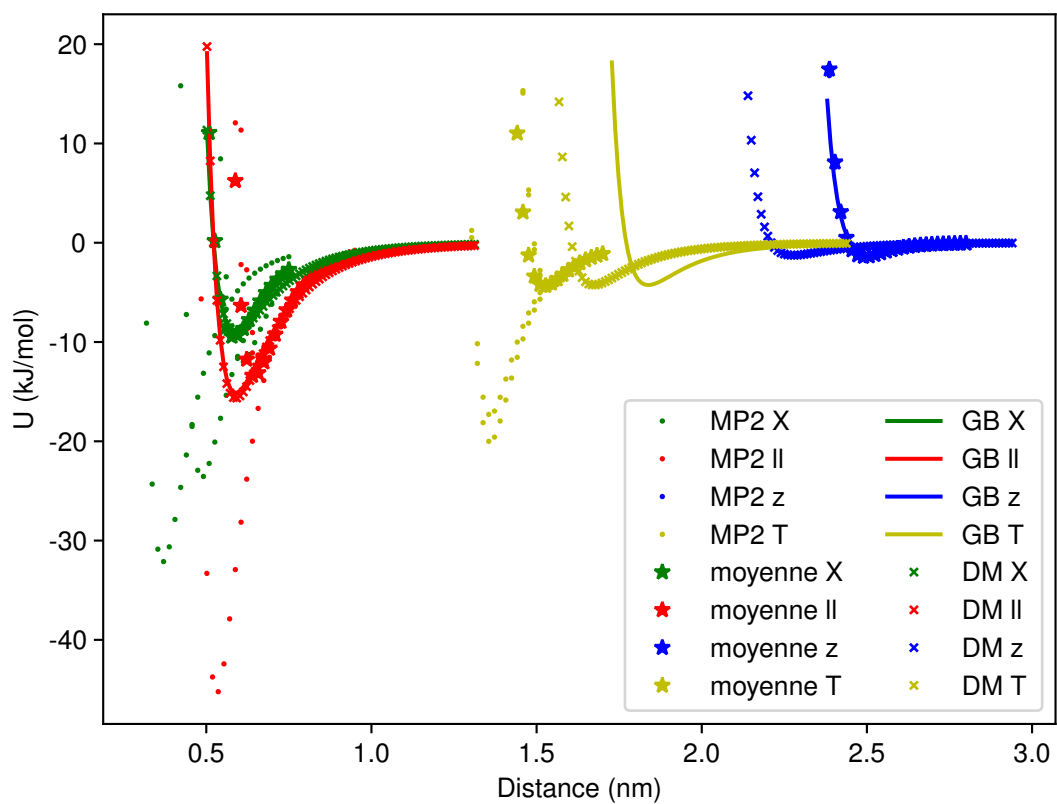


Figure 35 Résultats *ab initio* (MP2) pour la partie latérale, sa moyenne (moyenne), l'ajustement Gay-Berne (GB) et les résultats utilisés pour la dynamique moléculaire (DM) pour la configuration en croix (X), côte à côte (II), bout à bout (z) et en T (T).

La largeur de l'ellipsoïde correspond à la distance où le potentiel est nul pour la configuration en croix ou côte à côte ($\sigma_X = \sigma_{ll} = \sigma_d$), tandis que la longueur correspond à celle bout à bout ($\sigma_z = \sigma_l$). L'exposant empirique ν est trouvé à l'aide des formules suivantes :

$$base = \frac{(\sigma_d^2 + \sigma_l^2)}{2\sigma_l\sigma_d} \quad [3.6]$$

$$\nu = \log_{base}\left(\frac{\epsilon_{ll}}{\epsilon_X}\right) \quad [3.7]$$

Cependant, la profondeur du puits bout à bout (ϵ_b) ne correspond pas tout à fait à ϵ_z , vu la dépendance à l'exposant ν . Celle-ci est donné par la formule suivante :

$$\epsilon_z = \frac{\epsilon_b}{base^\nu} \quad [3.8]$$

Finalement, l'exposant μ est obtenu en résolvant numériquement (avec Scipy) l'équation suivante :

$$0 = -\epsilon_T + \left(\frac{2}{\epsilon_X^{-1/\mu} + \epsilon_z^{-1/\mu}} \right)^\mu \quad [3.9]$$

Les résultats obtenus avec les constantes optimisées sont présentés dans le tableau 6 et les courbes d'ajustement dans les figures 34 et 35. Cependant, tel qu'il est possible d'observer sur la figure, la configuration en T des molécules n'est pas correctement représentée par le potentiel GB. La profondeur du puits a été optimisée séparément. La largeur et la longueur proviennent de la configuration bout à bout et en croix/côte à côte. Il est possible d'obtenir la géométrie de l'ellipsoïde avec la configuration en T ($\sigma_T = \sqrt{\frac{\sigma_d^2 + \sigma_l^2}{2}}$), mais la configuration bout à bout a été jugée plus importante. Cette dernière représente la longueur de la molécule, tandis que la configuration en T est plus difficile considérant la présence de chaînes dans le polymère de contrôle. Les carbones en bout de chaîne ne vont pas permettre aux particules GB d'être exactement dans la configuration en T . Cependant, si la partie latérale est ajoutée, la configuration en T est beaucoup plus probable, ce qui pourrait surestimer un comportement auxétique, le σ_T du potentiel GB étant beaucoup plus grand que celui des calculs MP2.

De plus, pour la partie longitudinale, 0,24nm (i.e., deux fois le rayon de Van der Waals de l'hydrogène atomique) est retiré à σ_l , car les hydrogènes aux extrémités ne sont pas présents dans le polymère. L'exposant μ de la partie latérale et l'exposant ν de celle longitudinale sont choisis, puisque ce sont les paramètres qui ont été les plus stables lors des premiers tests. Ceci va avoir pour effet de diminuer ϵ_T de la partie longitudinale comme illustré sur la figure 34, mais les ν optimisés des deux molécules sont très similaires. Les paramètres utilisés pour la dynamique moléculaire (DM dans les graphiques) sont donnés dans le tableau 7.

Malgré toutes ces approximations, il demeure que les paramètres représentent qualitativement les tendances obtenues des résultats des calculs quantiques. Cependant, il est très important de noter que ces paramètres sont pour les structures d'équilibre. En augmentant la température, ces structures vont se déformer, ce qui n'est pas représenté dans l'hybride GB/LJ contrairement à une méthode atomistique.

Tableau 6 Paramètres Gay-Berne obtenus par l'ajustement des moindres carrés des résultats MP2

Molécule	ϵ_X (kJ/mol)	ϵ_z (kJ/mol)	σ_c (Å)	σ_d (Å)	σ_l (Å)	ν	μ
Longitudinale	12,30	0,43	5,32	4,69	19,91	0,64	-0,26
Latérale	8,99	0,72	5,44	5,22	24,50	0,58	-1,37

Tableau 7 Paramètres Gay-Berne utilisés pour les simulations

Molécule	ϵ_X (kJ/mol)	ϵ_z (kJ/mol)	σ_c (Å)	σ_d (Å)	σ_l (Å)	ν	μ
Longitudinale	12,30	0,43	5,32	4,69	17,51	0,64	-1,37
Latérale	8,99	0,72	5,44	5,22	24,50	0,64	-1,37

Dans les tableaux précédents, on observe le résultat attendu que la partie latérale est plus longue et large que celle longitudinale. Les interactions côte à côte sont moins fortes pour cette première, vu qu'elle n'est composée que de carbones et d'hydrogènes. La présence de groupements polaires comme les oxygènes ou les esters rendent les interactions de la partie longitudinale plus fortes. Les interactions bout à bout sont faibles pour les deux, mais un peu plus forte pour la partie latérale. Ce résultat est surprenant, puisque dans les deux cas ce sont les hydrogènes aux extrémités qui

interagissent majoritairement. L'erreur est possiblement associée à l'ajustement, néanmoins la configuration bout à bout dans le polymère de contrôle est très peu probable considérant la chaîne.

3.1.4 Conclusion pour le champ de forces

Les paramètres d'un champ de forces pour simuler un LCP en utilisant un potentiel hybride Gay-Berne/Lennard-Jones ont été obtenus. Les paramètres des interactions liantes représentent bien les données *ab initio*, cependant plusieurs problèmes sont associés à la détermination des valeurs liées aux interactions non liantes. Puisque les paramètres n'ont pas été comparés avec des données expérimentales, il est difficile de savoir si les interactions par paires sont valides, en particulier pour les parties rigides où les ajustements non linéaires ont eu de la difficulté à converger. La configuration en T n'est pas correctement représentée par le potentiel GB. De plus, expérimentalement, les parties rigides ne sont pas complètement immobiles, donc une certaine flexibilité serait obtenue en fonction de la température. Vers la fin du projet, il a été découvert qu'il est possible de séparer les interactions coulombiques de celles dispersives à l'aide des calculs quantiques. Dans notre procédure, les interactions coulombiques sont incluses dans le potentiel LJ ou GB, ce qui peut expliquer en partie certaines erreurs. Malgré que nos molécules n'ont pas beaucoup d'atomes chargés, il serait tout de même intéressant de quantifier le pourcentage des différentes interactions.

Malgré ces limitations, les paramètres sont basés sur des molécules, tandis que dans la littérature, la plupart des études utilisent les paramètres définis (ou une variante par De Miguel *et al.* (69)) dans l'article original de Gay et Berne (voir tableau 1 pour les paramètres) (47–49, 51, 52, 54, 70). Les paramètres de la partie longitudinale et latérale sont pour des ellipsoïdes plus allongés, les ratios $\frac{\sigma_l}{\sigma_d}$ étant de 3,73 et 4,69 respectivement, contre un ratio de 3 pour l'article de GB. Cette différence est expliquée que les paramètres originaux GB sont pour le para-terphényle, une molécule moins longue que celles de ce projet. Les ratios de l'anisotropie des interactions ($\frac{\epsilon_x}{\epsilon_z}$) sont de 28, 12 et 3 pour la partie longitudinale, latérale et les paramètres originaux de GB respectivement. Ainsi, dans ce projet, les interactions en croix sont beaucoup plus fortes comparées à celles bout à bout.

Les paramètres originaux GB sont optimisés en approximant le para-terphényle par seulement quatre sphères Lennard-Jones, donc une anisotropie plus faible est attendue. La valeur de l'exposant empirique v est plus faible dans ce projet comparé à celui de Gay et Berne, donc la configuration en croix est plus près en énergie de celle côte à côte pour les deux molécules de ce mémoire. Finalement, l'exposant μ est négatif pour la partie latérale et longitudinale, tandis que celui de GB est de 2. La profondeur du puit en T est à plus basse énergie que celle bout à bout pour ces deux molécules, ce qui explique la valeur négative. Pour les paramètres originaux GB, la configuration bout à bout est plus stable que celle en T.

Au meilleur de mes connaissances, ce projet présente pour une première fois des paramètres GB trouvés par une méthode quantique pour un LCP (ou LCE). Malgré le fait que les paramètres obtenus ne représentent pas exactement les données MP2 de ces molécules, les ordres de grandeur sont basés sur celles-ci, donc une approche qualitative et potentiellement semi-quantitative est tout de même possible. Par exemple, si nous étudions une transition de phase de nos systèmes, il est fort probable que la température de transition ne sera toutefois pas valide (en plus des raisons causées par la petitesse du système), mais les distances intercouches pourraient être représentatives de la réalité. Il est presque impossible que cette méthode permette de prédire le diagramme de phase d'une molécule donnée, mais elle peut tout de même servir à étudier certaines propriétés des LCP en général. Les paramètres obtenus sont donc inspirés des molécules, mais ne les représentent pas parfaitement.

Une alternative aux calculs quantiques MP2 aurait pu être la mécanique moléculaire. Par exemple, définir les paramètres des ellipsoïdes à partir des paramètres tout atome du champ de force OPLS (comme dans la référence (71) pour des cristaux liquides) aurait pu amoindrir les problèmes associés à la négligence des interactions à trois corps, etc. De plus, la mécanique moléculaire est énormément plus rapide, donc davantage de tests auraient pu être effectués afin d'obtenir des paramètres optimaux. Finalement, retirer la valeur du rayon de Van der Waals des hydrogènes aux extrémités à σ_l de la partie longitudinale n'aurait pas été nécessaire par mécanique moléculaire. Pour des travaux futurs,

l'obtention des paramètres du champ de forces selon une approche par mécanique moléculaire semble avantageuse. Ces paramètres pourraient être comparés avec ceux de ce projet, afin de valider le choix de la méthode.

3.2 Dynamique moléculaire

Dans cette partie, les systèmes avec la partie latérale ne seront pas présentés, puisqu'il y a eu initialement des problèmes de stabilité. Pendant la maîtrise, seul le système plus simple avec la partie longitudinale a été étudié afin d'établir la justesse de notre méthode. Ce système est aussi essentiel, puisqu'il est utilisé expérimentalement afin de s'assurer qu'un coefficient de Poisson négatif est bien associé à la partie latérale et non à un autre phénomène.

3.2.1 Construction du système

Les systèmes sont construits avec le logiciel [Moltemplate](#). Moltemplate permet de créer un fragment de molécule, de définir les paramètres du champ de forces, puis de le répéter le nombre de fois désiré. Par exemple, pour la chaîne flexible, il suffit de décrire une seule particule. Ces fichiers d'entrée peuvent ensuite être lus avec le logiciel de simulation LAMMPS. Un exemple d'un système est montré à la figure 36.

Un élément important à noter est que les particules GB dans LAMMPS sont définies par le centre de masse pour la position et par un quaternion pour l'orientation. Donc, dans un polymère, si celui-ci est connecté aux carbones de la chaîne, le lien se fait avec le centre de masse. L'ellipsoïde peut tourner indépendamment de la chaîne, ce qui ne représente pas correctement le polymère. Pour régler ce problème, il est nécessaire de définir des pseudo-atomes aux extrémités de la particule GB et d'indiquer avec LAMMPS que ces pseudo-atomes forment avec la particule GB un seul corps rigide (commande *fix rigid*). Alors, en définissant un lien entre le pseudo-atome et le carbone, la

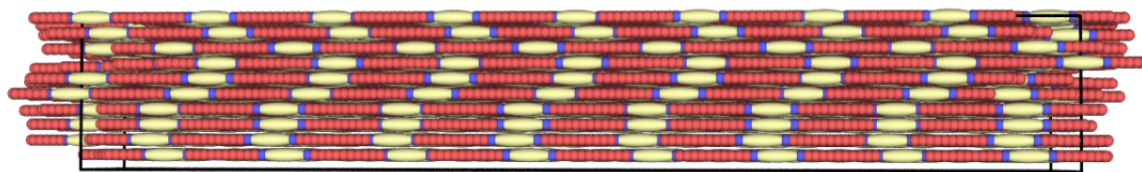


Figure 36 Exemple d'un système typique de polymère cristaux liquides de type chaîne principale étudié dans le projet. Les sphères rouges représentent des méthyles, les bleues des pseudo-atomes et en beige la partie longitudinale. Les bordures noires sont la boîte de simulation.

rotation de l'ellipsoïde va faire bouger la chaîne. Les pseudo-atomes sont représentés par les sphères bleues dans les figures 16 et 36.

Le système suivant est étudié :

- 100 chaînes de 8 monomères avec une chaîne flexible constituée de 20 groupements CH_2 .

Il a été choisi, car il permet un temps de calcul raisonnable et est relativement grand (18400 particules). Afin d'avoir différents points de départ, les chaînes sont translatées aléatoirement d'un arrangement de départ smectique A vers nématique. Un exemple d'une configuration est montré à la figure 36.

3.2.2 Détails computationnels

Le logiciel de dynamique moléculaire utilisé est LAMMPS (38). Le temps d'intégration pour résoudre numériquement l'équation de mouvement est de 2 fs. La température et la pression sont maintenues constantes avec l'algorithme de Nosé-Hoover. Différentes températures sont utilisées et la pression est toujours maintenue constante à 1atm. Pour les interactions LJ-LJ, la troncation est de 1,0nm, de 1,6nm pour LJ-GB et de 2,2nm pour GB-GB. 0,2 nm sont ajoutés pour la liste des voisins. Le potentiel de Lennard-Jones est déplacé par rapport à l'équation normale pour que l'énergie soit nulle à la valeur de troncation. Les interactions non-covalentes 1-5 entre la particule GB et le carbone ne sont pas calculées, puisqu'il y a une répulsion importante entre les deux. Cette répulsion est probablement due au fait que la particule GB est relativement étendue et ses interactions définies

par son centre de masse, donc le carbone à la position 1-5 est relativement rapproché. Les données thermodynamiques et des positions sont obtenues à toutes les 2000fs et 5000fs respectivement. Les sauvegardes sont faites à toutes les 100 000fs pour les agrégats et les distributions d'angles dièdres. Avant les dynamiques, une minimisation du système est effectuée. Durant celle-ci, les ellipsoïdes sont figés dans l'espace, car il n'est pas possible, au meilleur de mes connaissances, de maintenir les pseudo-atomes et les particules GB comme un corps rigide lors de la minimisation. Celle-ci ne permet pas non plus la rotation des ellipsoïdes. L'analyse est effectuée à l'aide de scripts Python ou par LAMMPS. Le logiciel LAMMPS compilé utilise des nombres en double précision (64bit). L'écart-type des propriétés calculées sera mentionné dans la discussion ou dans le titre de la figure dans ce mémoire.

Pour le moment, la stabilité des systèmes n'est pas parfaite. Certains systèmes peuvent "exploser" ou d'autres ne respectent pas la convention de l'image minimum (dimensions de la boîte plus petites que deux fois la troncation la plus grande). Les résultats obtenus à partir de tels systèmes ne sont pas inclus dans ce mémoire. La cause des instabilités n'est pas connue pour le moment, mais l'utilisation d'une chaîne trop courte pourrait être responsable de la problématique. Le nombre de configurations stables obtenues sera mentionné dans le texte.

Toutes les simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées à l'aide du super ordinateur Mammouth MP2 de l'Université de Sherbrooke (serveur Calcul Québec de Calcul Canada). Chaque noeud comporte 2 processeurs de 12 coeurs de 2,1 GHz et 32 GB de mémoire. Les calculs sont effectués en général sur 2 noeuds. Pour les systèmes étudiés, les performances sont d'environ 10-15 ns par jour. L'analyse est majoritairement effectuée sur un ordinateur portable avec un processeur 4 coeurs/8 fils de 3,2 GHz, 8GB de mémoire vive et utilisant le système d'exploitation [Xubuntu 16.04](#).

Paramètres d'ordre

Pour caractériser la qualité de l'orientation du système (paramètre d'ordre nématique), la matrice d'ordre \mathbf{Q} est calculée (voir la référence (72) pour plus de détails). Cette matrice est donnée par :

$$\mathbf{Q}(t) = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N (3\hat{\mathbf{r}}_i(t) \otimes \hat{\mathbf{r}}_i(t) - \mathbf{I}) \quad [3.10]$$

où N est le nombre de particules i , $\hat{\mathbf{r}}_i$ est le vecteur normalisé qui représente l'orientation de l'ellipsoïde (le vecteur reliant les pseudo-atomes a été choisi) et \mathbf{I} est la matrice d'identité 3X3. Les valeurs propres de \mathbf{Q} sont $\lambda_-(t) < \lambda_0(t) < \lambda_+(t)$. Le paramètre d'ordre nématique correspond à $S(t) = -2\lambda_0(t)$ (73) et le directeur $\hat{\mathbf{n}}$ est le vecteur propre associé à λ_+ . Pour un système isotrope, $S(t) = 0$ et $S(t) = 1$ pour un système parfaitement orienté. Le paramètre d'ordre du système est la moyenne dans le temps $\langle S \rangle = \langle S(t) \rangle$. La parallélisation de cette analyse consiste à indiquer à un processeur de calculer un intervalle de temps particulier, puisqu'il n'est pas nécessaire de communiquer l'information dans le temps. L'efficacité parallèle est excellente, puisque la seule communication s'effectue à la toute fin du code pour transmettre les résultats au premier processeur. Cette méthode est très facile à programmer et permet de rapidement trouver l'ordre nématique dans le système, en plus d'obtenir le directeur.

Pour calculer le paramètre d'ordre SmA, la nature périodique du système rend l'utilisation d'une somme de cosinus attrayante. Les détails de la méthode peuvent être trouvés dans les références (74, 75). Pour l'obtenir, la corrélation de la densité de deux particules ($g(z_{12})$) est calculée. Elle correspond à la densité de molécules à une distance z_{12} divisée par la densité moyenne. Le paramètre d'ordre SmA est alors approximé par τ_1 de l'équation suivante :

$$g(z_{12}) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (\tau_n)^2 \cos \left(\frac{2\pi n z_{12}}{d} \right) \quad [3.11]$$

où les τ_n sont les coefficients de la série et d est la distance intercouche. À l'aide d'un ajustement moindre carrés non linéaire, la valeur de τ_1 est obtenue et se situe entre 0 pour un système iso-

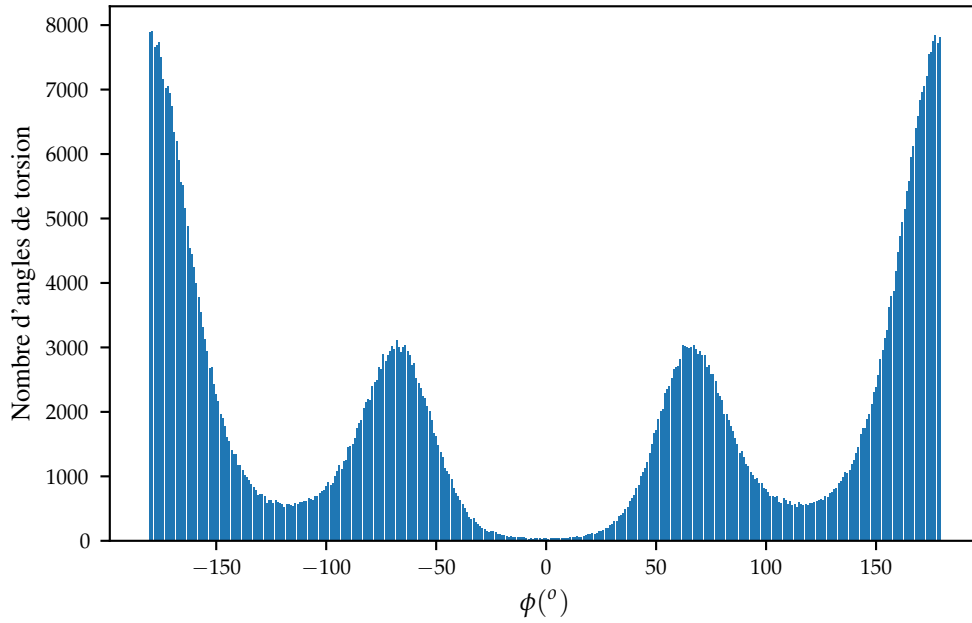


Figure 37 Exemple d'une distribution d'angles dièdres des chaînes des polymères cristaux liquide.

trope le long de l'axe z et 1 pour un système parfaitement SmA. Cette méthode donne aussi la distance intercouche, cependant, d'un point de vue pratique, il est important de donner une valeur approximative initiale à l'algorithme pour permettre la convergence. L'ajustement a été effectué pour $n = 5$. z_{12} est calculé selon l'axe x, y, z où les couches sont formées. La parallélisation s'effectue de la même façon que pour la code du calcul du paramètre d'ordre nématique et $\langle \tau_1 \rangle = \langle \tau_1(t) \rangle$. Cette méthode est puissante, puisqu'elle permet de visualiser l'ordre au sein des couches. Ainsi, un système isotrope donne une ligne où $g(z_{12})$ vaut 1 et des pics fins lorsqu'un ordre est présent.

Distribution des angles dièdres

À partir du logiciel LAMMPS, il est possible d'obtenir les angles dièdres de la chaîne flexible. Dans ce projet, les torsions sont obtenues toutes les 0,1ns. Une distribution des angles dièdres peut être calculée (figure 37). Un histogramme avec des bacs (*bins*) de 1 degré est construit pour chaque temps de sortie. Par la suite, les fréquences de chaque angle sont additionnées pour construire un histogramme de la trajectoire. La parallélisation est identique à celle utilisée pour le calcul des

paramètres d'ordre. Cependant, cette méthode est très rapide, donc la parallélisation ne s'est pas avérée nécessaire. Le ratio d'angles trans est défini par le nombre d'angles entre $\pm(120^\circ \text{ à } 180^\circ)$ divisé par le nombre total d'angles dièdres.

Déplacement quadratique moyen

Pour obtenir de l'information sur la diffusion des particules en utilisant la relation d'Einstein, le déplacement quadratique moyen (MSD_n) d'une particule n est calculé à partir de l'équation suivante :

$$MSD_n(\Delta t) = \langle (\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t))^2 \rangle \quad [3.12]$$

où Δt est la différence de temps (incrément de 2500fs dans notre étude) et $\mathbf{r}(t)$ est la position de la particule à un temps t . Ensuite, le MSD global est donné par :

$$MSD(\Delta t) = \langle MSD_n(\Delta t) \rangle \quad [3.13]$$

c'est-à-dire, la moyenne sur tous les MSD des particules d'un même type. L'une des limitations de cette méthode est rencontrée pour des Δt élevées, puisqu'il y a beaucoup moins de données disponibles pour effectuer la moyenne. Par exemple, pour la plus grande valeur de Δt , il n'y a qu'une seule valeur pour la moyenne, donc les erreurs augmentent avec Δt (l'erreur type est $\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$ où σ est l'écart-type et N est le nombre de mesures). Il est aussi possible de décomposer \mathbf{r} en ses composantes x, y, z , pour obtenir les MSD dans ces directions.

Cette façon de calculer le MSD a une complexité $\mathcal{O}(n^2)$, mais il existe des moyens plus rapide en utilisant les transformées de Fourier rapides qui ont une complexité en $\mathcal{O}(n \log n)$ (voir la référence (76) pour plus de détails). Cependant, l'algorithme est plus compliqué et les performances du script actuel sont raisonnables (environ 7 minutes pour 17800 particules et 2,5 minutes pour 800 particules). Pour le moment, le script n'est pas parallélisé et il a le défaut de prendre beaucoup de mémoire (2 GB pour 17800 particules). Néanmoins, il est très bien représenté sous forme matricielle,

puisque les lignes représentent une particule et les colonnes sont les positions dans le temps.

Fonction de distribution radiale

La fonction de distribution radiale ($g(r)$ ou RDF) permet de révéler la densité de particules à une certaine distance, comparativement à un gaz parfait isotrope. On l'obtient à partir de la formule suivante :

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad [3.14]$$

où V est le volume, N est le nombre de particules, δ est le delta de Dirac et r_{ij} est la distance entre deux particules. Lorsque la valeur vaut 1, le système est similaire à un gaz parfait. Une valeur de 0 correspond à aucun voisin à la distance r , tandis que $g(r) > 1$ correspond à un nombre plus important de voisins comparé à un gaz parfait pour cette distance. Cette propriété est directement calculée par LAMMPS.

Distribution de tailles d'agrégats

La fonction *cluster* de LAMMPS permet d'associer un numéro aux particules qui forme un agrégat, c'est-à-dire des groupements de particules dont les voisines sont à une certaine distance donnée. Par exemple, avec un rayon de troncation de 1 nm, une particule A distancée de B de 0,8 nm et une C de 0,7 nm de B (1,5 nm de la A) seront associées au groupe 1, tandis qu'une molécule D située à une distance minimum de 2 nm des autres sera le groupe 2. Alors, il est possible de construire une distribution de tailles d'agrégats selon le nombre d'occurrences de chaque groupe. Pour les systèmes étudiés, afin d'avoir une idée de la taille d'agrégats d'ellipsoïdes sous configurations côte à côte (*ll*) et en croix (*X*) présente, le rayon de troncation utilisé est de 0,75 nm. Cette valeur a été choisie, puisque selon la figure 34, les interactions côte à côte sont faibles à cette distance. L'utilisation de ce rayon de troncation sera aussi validée par les RDF (voir section 3.2.2).

Épingle à cheveux

À l'aide des numéros associés aux particules constituant un agrégat de la section précédente, il est aussi possible de quantifier le nombre d'épingles à cheveux qui existent dans le système (voir la section 1.4.3). La méthode utilisée consiste à vérifier si l'ellipsoïde suivant se situe dans la même chaîne et s'ils ont le même numéro d'agrégat. Cependant, cette procédure n'est pas valide lorsque la chaîne est étendue et que les deux ellipsoïdes ont le même numéro d'agrégat, une possibilité qui a été observée dans les résultats. Un critère de distance ou d'angle formé avec la chaîne pourrait permettre de corriger cette limitation.

Distance des extrémités de chaînes

La distance moyenne des extrémités de chaînes (R_f) donne de l'information concernant la configuration des chaînes d'un polymère. L'étude du R_f permet par exemple de différencier une phase orientée d'une phase amorphe (54). Une valeur élevée correspond à une phase liquide cristalline, comme nématique, où les chaînes sont alignées, tandis qu'une valeur plus faible est lorsque le polymère est sous une forme de pelote.

3.2.3 Résultats à différentes températures

La première étape considérée est d'étudier le système à différentes températures, afin d'investiguer à quelle température une phase isotrope est obtenue en partant d'un arrangement nématique. La même configuration initiale (8 configurations au total) est utilisée pour chacune des températures étudiées ; les dynamiques sont donc indépendantes les unes des autres. Le comportement au refroidissement sera présenté dans la section 3.2.4.

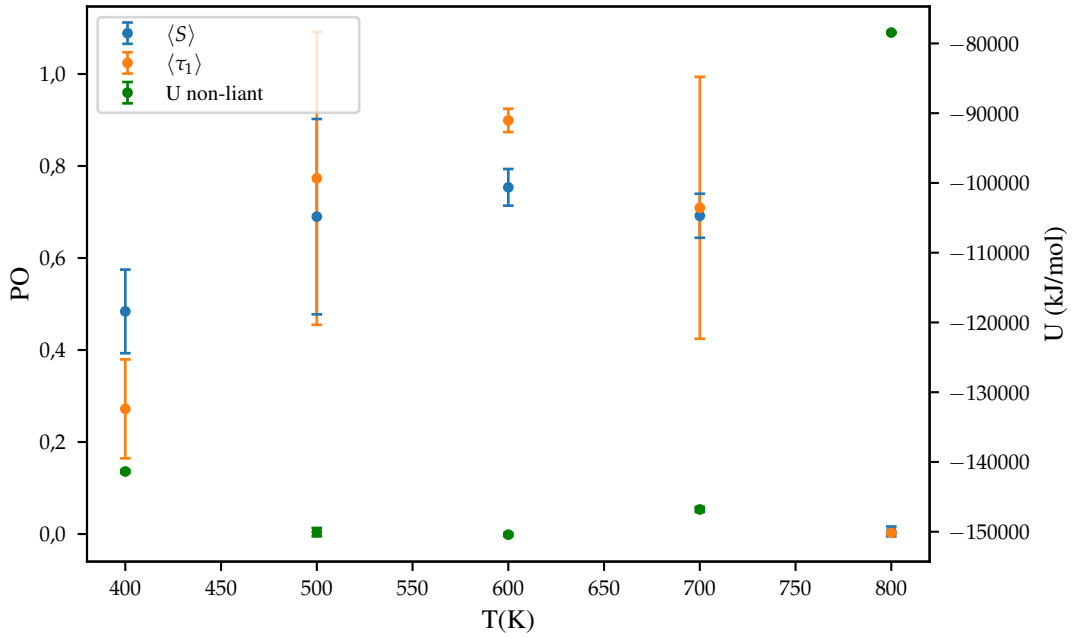


Figure 38 Paramètres d'ordre (PO) nématique $\langle S \rangle$, SmA $\langle \tau_1 \rangle$ et l'énergie potentielle non liante $U_{non-liant}$ en fonction de la température T . Les valeurs sont les moyennes sur les 8 configurations et les barres d'erreur sont leur écart-type.

Paramètres d'ordre et énergie non liante

Pour ce système, 8 configurations de départ parfaitement orientées (PO nématique de $S = 1$) où les chaînes sont translatées aléatoirement ont été simulées à différentes températures. Puisque cette partie est exploratoire et la configuration de départ biaisée, les simulations sont assez courtes (10ns).

Les résultats des paramètres d'ordre sont présentés à la figure 38. Plusieurs éléments intéressants peuvent être notés sur cette figure. Premièrement, à 400K, l'ordre nématique est perdu en partie, un résultat surprenant puisque le PO nématique est plus grand à des températures de 500K et 600K. L'hypothèse est que la création des systèmes provoque un stress, puis la structure doit s'équilibrer. La température de 400K n'est pas assez élevée pour permettre le réarrangement des molécules, donc la structure demeure figée dans une configuration déformée. La température de 600K montre des valeurs de PO orientationnel élevées, avec des faibles déviations. La température de 500K a des PO similaires à 600K, mais les barres d'erreur sont plus élevées, car certaines configurations sont moins mobiles comme c'est le cas à 400K. À 800K, l'ordre nématique est totalement perdu

pour toutes les configurations, l'écart-type est très faible et les valeurs sont pratiquement nulles. L'obtention de la phase isotrope au-delà de 700K se fait à une température élevée, alors que les transitions de phase expérimentales ne dépassent généralement pas 500K. L'absence de siloxanes dans nos systèmes peut en être une cause, néanmoins il est également possible que le potentiel GB soit trop attractif. Tel que mentionné précédemment, une des limitations du modèle est que la partie longitudinale est maintenue rigide, ce qui va augmenter la température de transition. De plus, il est possible que le faible temps des simulations (10ns) est insuffisant pour obtenir la phase isotrope. Les systèmes demeurent dans un état métastable, où aucune fluctuation n'a été assez importante pour briser l'ordre présent dans la structure. Une combinaison des deux phénomènes est envisageable.

Pour le PO SmA, il est intéressant d'observer que des couches se sont formées, malgré le fait qu'elles n'étaient pas présentes dans les structures initiales. À 600K, un PO de $0,899 \pm 0,003$ est obtenu. Cependant, un système comme celui de la figure 36 est très proche de présenter un arrangement par des couches. La phase SmA est toutefois la forme d'équilibre obtenue pour ces systèmes. À cette température, la distance intercouche est de $3,59 \pm 0,02\text{nm}$. Les couches sont perdues vers 800K tout comme l'orientation. Le reste de l'analyse est similaire à celle effectuée pour le PO nématique. Les valeurs des PO SmA sont plus élevées que les PO nématique, mais considérant les méthodes largement différentes de les calculer, la comparaison entre elles n'est pas pertinente pour notre étude.

L'énergie non liante en fonction de la température est présentée à la figure 38. Cette énergie a été choisie, puisque l'énergie totale inclut l'énergie cinétique, qui n'est pas pertinente vu l'utilisation d'un thermostat. L'énergie potentielle comporte aussi les interactions liantes, qui ont été jugées moins importantes pour l'étude des mésophases. L'énergie non liante quant à elle est reliée à la stabilité des phases mésogènes (77), ce qui a été montré lors d'une étude réalisée précédemment au laboratoire. Cette observation est aussi présente à la figure 38, car à la transition, il y a une augmentation drastique de l'énergie potentielle non liante. Une organisation en couches favorise des interactions fortes entre les ellipsoïdes, diminuant ainsi l'énergie potentielle lorsque la phase liquide

cristalline est obtenue. L'augmentation de la température va augmenter la flexibilité des chaînes, brisant l'ordre dans la structure vers 800K.

Il est intéressant de noter qu'une étude précédente par DM a observé que les MCLCP ont des températures de transition plus élevée que pour des molécules individuelles avec les mêmes paramètres GB (54). En effet, le mouvement pourrait être très difficile vu les connexions entre les couches par les chaînes flexibles. Pour que les couches soient maintenues, le mouvement des mésogènes d'une chaîne doit être collectif. Puisque l'énergie thermique à 800K ($k_b T$) est d'environ 7 kJ/mol, ce qui est deux fois plus faible que la profondeur du puits côte à côte de nos paramètres GB, il est possible que la transition soit provoquée par les chaînes, devenant trop flexible à haute température. Ceci est particulièrement vrai dans une phase SmA, où les couches doivent protéger les particules GB des fluctuations.

Ces arguments sont basés sur l'étude du modèle d'Ising, puisqu'une phase ordonnée n'est pas observée en une dimension, le nombre de voisins étant insuffisant pour protéger la structure des fluctuations (53). Il faut être au minimum en deux dimensions pour observer une transition de phase dans ce modèle.

Configuration des chaînes

Afin d'appuyer l'hypothèse de l'augmentation de la flexibilité de la chaîne, la figure 39 montre le ratio d'angles dièdres trans en fonction de la température. On note une baisse importante de celui-ci à 800K, pour atteindre $0,589 \pm 0,001$. Les valeurs sont sensiblement constantes entre 700K et 500K, mais elle est plus élevée à 400K ($0,81 \pm 0,01$). À partir de ce résultat et du comportement des paramètres d'ordre, l'hypothèse est qu'à 400K, l'agitation thermique est insuffisante pour permettre du mouvement, donc que la structure est sous la forme d'un verre. Entre 500K et 700K les configurations adoptent des arrangements semblables à la phase SmA, puis forment une phase isotrope à 800K.

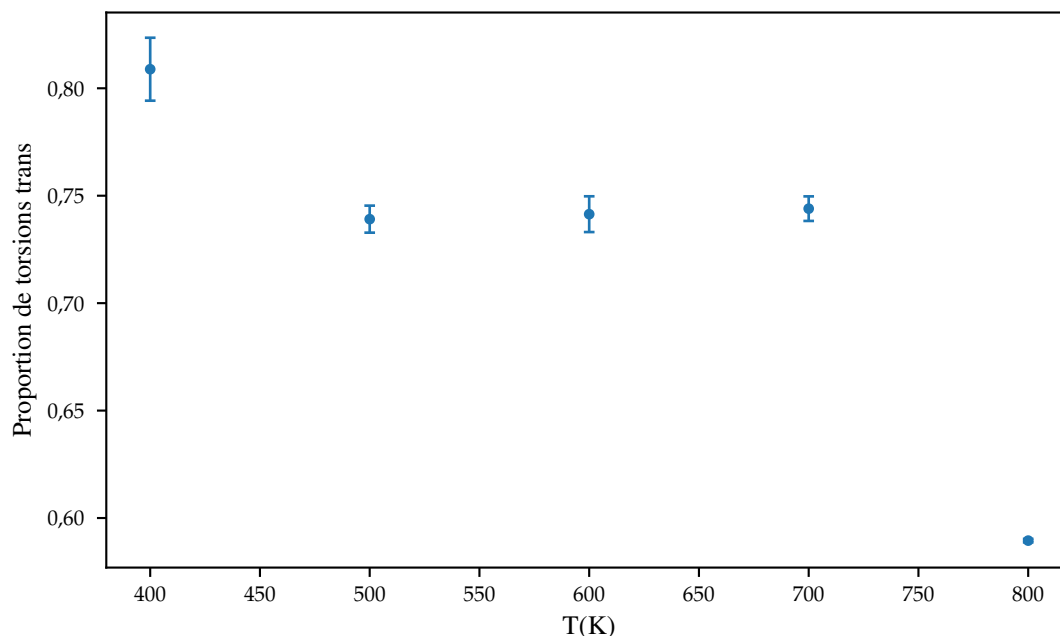


Figure 39 Ratio d'angles dièdres trans à différentes températures. Les valeurs sont les moyennes sur les 8 configurations et les barres d'erreur sont leur écart-type.

MSD

Pour étudier le mouvement du LCP, le déplacement quadratique moyen (MSD) a été calculé. Pour les ellipsoïdes, les résultats sont présentés à la figure 40. Sur cette figure, le mouvement est plus important lorsque la phase est isotrope. Les ellipsoïdes ont beaucoup plus de liberté de mouvement lorsqu'une structure ordonnée n'est pas présente. De plus, les configurations à 400K montrent beaucoup de fluctuations, ce qui indique une grande disparité dans l'arrangement de ces configurations. Cette température est ainsi probablement trop faible et la "mémoire" des configurations initiales différentes est préservée. Suite à ces résultats ainsi que les précédents (PO, énergie non liante et dièdres), il est préférable de ne pas débiter une étude de simulation à 400K, vu la dépendance drastique aux conditions initiales. Mis à part cette température, le MSD augmente en fonction de la température, due à l'agitation thermique plus importante. Cependant, pour les phases liquides cristallines, le déplacement quadratique moyen demeure très faible comparé à celui dans la phase isotrope. À partir des MSD, il est difficile de différencier si la structure est cristalline ou liquide cristalline une fois l'équilibre atteint, car il y a très peu de mouvement.

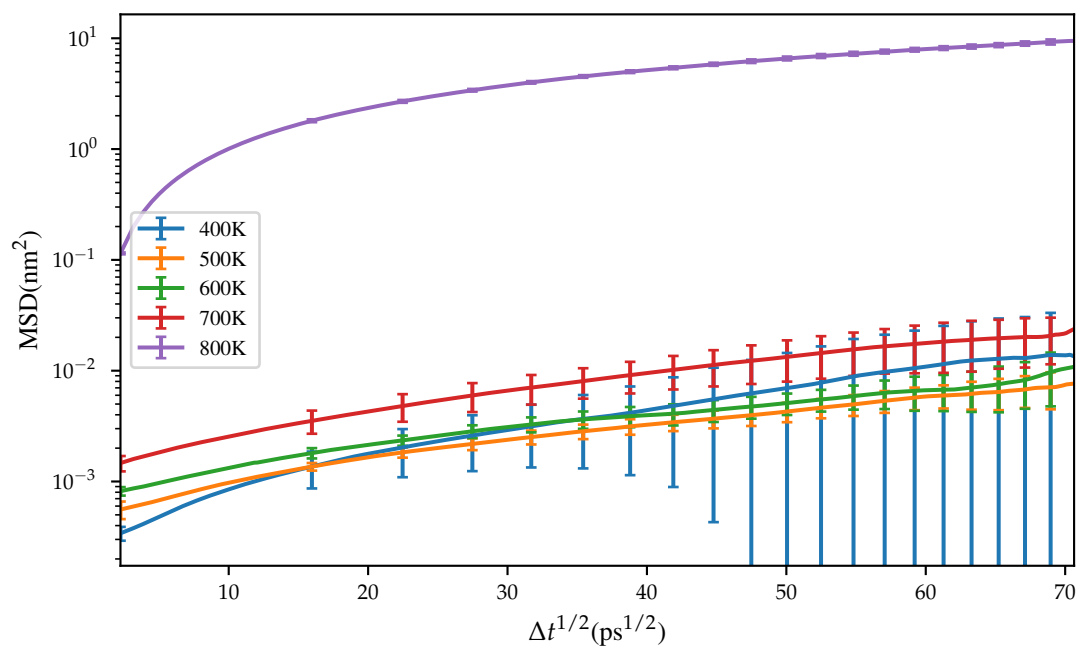


Figure 40 MSD pour les ellipsoïdes à différentes températures. Les valeurs sont les moyennes sur les 8 configurations et les barres d'erreur sont leur écart-type.

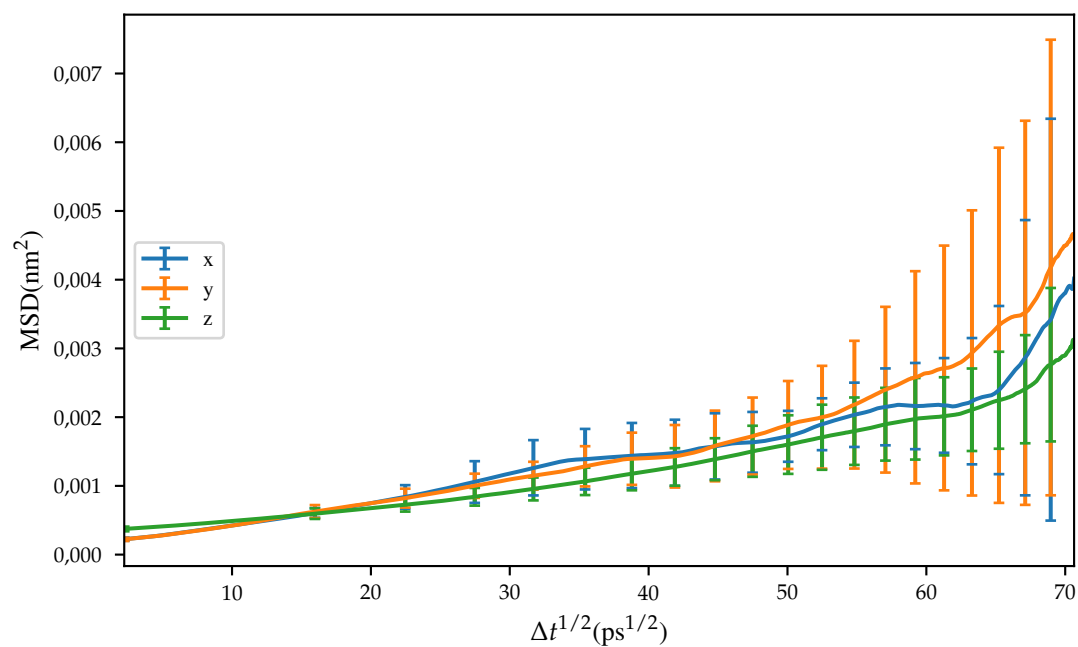


Figure 41 MSD pour les ellipsoïdes dans les différentes directions à 600K. Les valeurs sont les moyennes sur les 8 configurations et les barres d'erreur sont leur écart-type.

Pour une phase anisotrope, le mouvement devrait être différent dans les différentes directions de la boîte. En effet, pour un SCLCP sous phase SmA, le mouvement parallèle au directeur est considérablement plus faible (21). Alors, le mouvement dans les couches est plus facile qu'intercouches. Les MSD dans les différentes directions (le directeur est dans la direction z) ont alors été calculés à 600K. Cette température a été choisie, car les structures montrent les plus grandes valeurs de paramètres d'ordre. Les résultats sont présentés à la figure 41. Le MSD est plus faible en z , mais les différences ne sont pas considérables en comparaison avec les fluctuations entre les configurations. Par symétrie, les MSD en x et y devraient être identiques, ce qui est le cas à temps court. Pour un système de cristaux liquides sans chaînes sous phase SmA, de faibles MSD avec une basse anisotropie est aussi observés (47). Il est possible que pour un SCLCP, les parties rigides puissent se mouvoir plus facilement qu'un MCLCP. Dans une chaîne principale, un mouvement important de l'ellipsoïde entraînerait beaucoup plus d'atomes de la chaîne flexible et potentiellement des ellipsoïdes d'autres couches.

Il est aussi important de noter que pour cette partie, la phase SmA a été obtenue à partir d'un arrangement de départ nématique, ce qui est biaisé et alors, peu de défauts sont présents. Dans l'étude de la référence (21), la configuration de départ est isotrope et un champ externe pour orienter les mésogènes a été appliqué, ce qui permet tout de même la présence de défauts dans la structure. Ces défauts devraient diffuser beaucoup plus librement que les mésogènes à l'intérieur d'une couche. Toutes les études répertoriées dans la littérature utilisent la dynamique moléculaire, donc il faudrait des résultats expérimentaux pour confirmer si le mouvement dans un MCLCP est bel et bien pratiquement figé. Une comparaison avec un système isotrope à la même température pourrait aussi éclaircir le problème.

Afin de vérifier si le mouvement des atomes de la chaîne flexible est plus important en fonction de la température, le MSD a aussi été calculé et les résultats sont présentés à la figure 42. Les valeurs sont un peu plus grandes que pour les ellipsoïdes, mais le graphique est qualitativement similaire à la figure 40. Cependant, dans cette figure, un écart entre 600K et 700K est plus clair. La différence

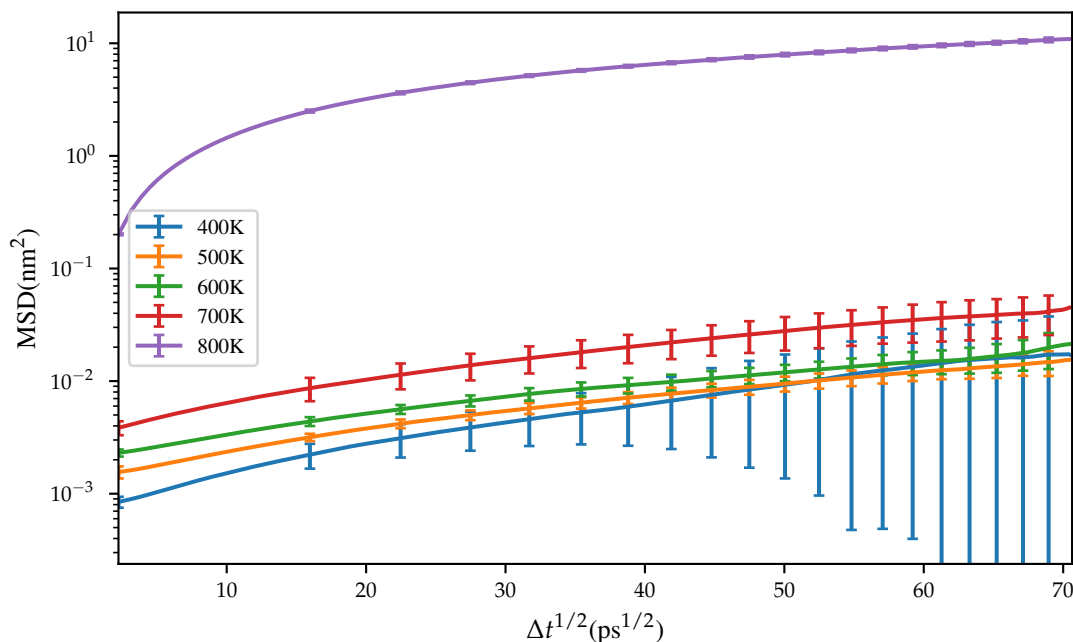


Figure 42 MSD pour les CH₂ à différentes températures. Les valeurs sont les moyennes sur les 8 configurations et les barres d'erreur sont leur écart-type.

demeure toutefois faible, donc il est difficile de dire avec certitude s'il y a une cristallisation en dessous de 700K.

Conclusion

Dans cette section, un MCLCP initialement nématique a été étudié avec l'hybride GB/LJ, dans le but d'apporter un nouveau regard sur la stabilité de la phase. Pour un système composé de 100 chaînes de 8 monomères avec 20 groupements CH₂ dans la partie flexible, la mésophase SmA est obtenue et apparaît plus stable que la mésophase nématique à partir de 500K. Une phase isotrope est obtenue à 800K, révélée par la chute des paramètres d'ordre nématique et SmA, provoquant une augmentation drastique de l'énergie potentielle non liante. L'étude de la distribution des angles dièdres montre une augmentation considérable des angles gauche/gauche- à partir de cette température. Puisque les configurations à 400K semblent figées dans un état métastable, l'hypothèse que nous émettons est que la température est insuffisante pour permettre le mouvement des particules, donc que la phase est un état vitreux. Le déplacement quadratique moyen a été étudié, mais il n'y a pas de

conclusion qui peut en être extraite, puisque le mouvement dans les phases liquides cristallines est très lent. À partir des résultats obtenus, il est difficile d'analyser si le mouvement dans une phase liquide cristalline SmA d'un MCLCP est faible ou si le point de départ biaisé qui comporte très peu de défauts est moins représentatif d'un système réel. Une étude expérimentale ou un système amorphe à ces températures pourrait éclaircir le problème. En somme, cette partie a montré que les températures pertinentes pour ce système sont entre 400K et 800K, allant d'une structure figée au liquide.

Cette étude comporte plusieurs limitations, par exemple, le temps de simulation n'est que de 10ns. Ce temps court est utilisé vu le point de départ nématique qui rend le système plus près d'un équilibre. De plus, les incréments de températures sont de 100K. Cette partie est largement exploratoire, d'où l'étude de peu de températures. La demande en ressources computationnelles est considérable considérant l'utilisation de 8 configurations, un nombre malheureusement trop faible comparé à la réalité. Il est donc d'autant plus important que ces configurations représentent bien les portions importantes de l'espace des phases.

3.2.4 Refroidissement

Suite aux résultats de la section précédente, l'étape suivante est d'étudier le système lors d'un refroidissement, à partir d'une phase non orientée. Les configurations sont soumises à une température de 800K pour perdre l'ordre imposé à la configuration de départ, ensuite, cette configuration est utilisée à une température inférieure. L'équilibration à chaque température se fait durant 30ns, ce qui est un temps long en simulation, mais extrêmement court expérimentalement. La vitesse de refroidissement est ultra-rapide en simulation, ce qui rend les effets cinétiques importants, donc des phases métastables peuvent être obtenues.

Vers 600K, l'idée initiale était d'appliquer un champ mécanique afin d'orienter les polymères, puisque l'auto assemblage des parties rigides peut demander des temps de calcul trop longs. L'ap-

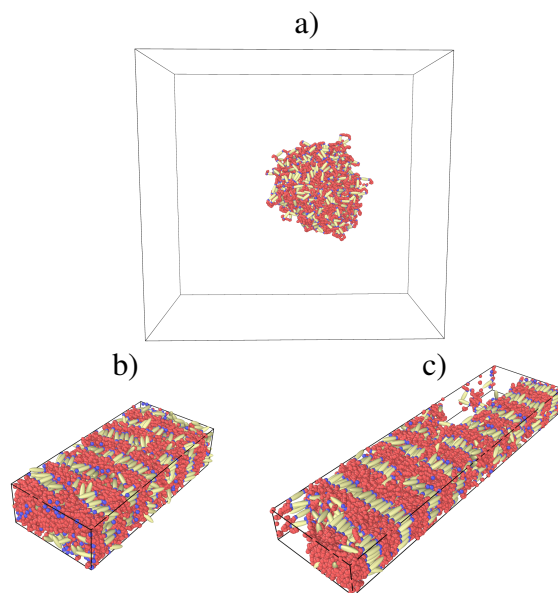


Figure 43 Configurations ayant eu des problèmes de stabilité. En a), la configuration 1, en b) la configuration 5 à 575K et c) la configuration 5 à 550K.

plication d'un champ mécanique a déjà été utilisée avec succès pour une étude par DM d'un LCE en 2012 (51) et est aussi régulièrement utilisée expérimentalement (7), afin d'obtenir des phases orientées sur des échelles macroscopiques. En effet, les agents de réticulation sont souvent appliqués suite à un étirement afin de figer le polymère dans une configuration orientée (section 1.5). Tel que discuté dans la section précédente, cette méthode pourrait permettre d'éviter une structure sans défaut, étant potentiellement moins représentative de la réalité.

Analyse visuelle

Lors de la diminution de température, des problèmes de stabilité ont été rencontrés. Initialement, il y avait 8 configurations de départ et seulement 2 ont présenté les paramètres permettant de les considérer stables jusqu'à 400K (configurations 3 et 8). La raison des instabilités est majoritairement associée à l'anisotropie importante du système et du potentiel GB demandant un rayon de troncation important. Le respect de la convention de l'image minimum est plus difficile, c'est-à-dire qu'aucune dimension de la boîte ne doit être plus petite que deux fois le rayon de troncation. Ainsi, cinq configurations lors du refroidissement n'ont pas respecté cette convention, ce qui cause la non-conservation d'énergie et des instabilités. Une des configurations est curieusement devenue une

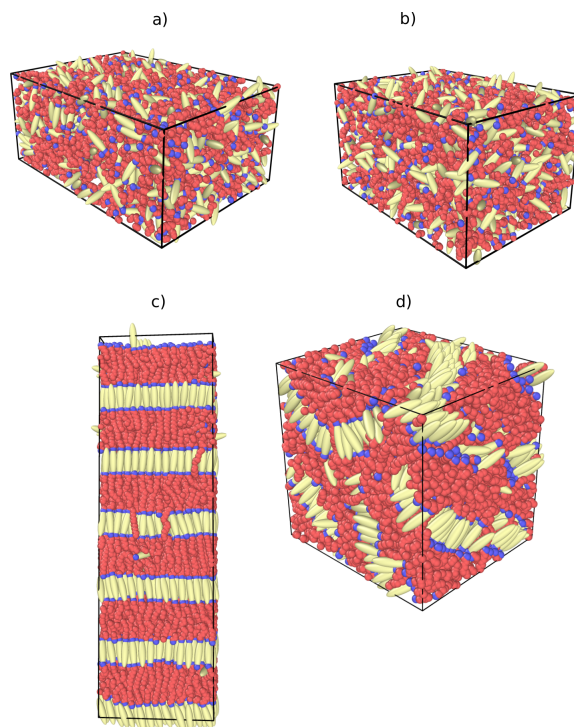


Figure 44 a) Configuration 3 à 800K, b) configuration 8 à 800K, c) configuration 3 à 400K et d) configuration 8 à 400K.

nanoparticule (configuration 1 montrée à la figure 43a)).

Ces instabilités sont très importunes, puisqu'un phénomène fort intéressant a été observé : la formation spontanée de couches. Par exemple, la configuration 5 à la figure 43 montre un arrangement SmA. Par contre, la dimension de la boîte est mince dans une dimension, ce qui a causé des instabilités et la figure 43c) montre le résultat final. Ainsi, aucune de ces six configurations n'a été analysée quantitativement.

Les deux configurations qui ont été stables de 800K à 400K sont montrées à la figure 44 aux deux températures extrêmes étudiées. La configuration 3 montre six couches dans le système, donc il y a eu la formation spontanée d'une phase ordonnée lors du refroidissement. Cette transition de phase est assez surprenante, puisque malgré que la phase SmA est obtenue avec le potentiel GB (section 2.3.2), il demeure que les paramètres GB n'ont pas été optimisés pour obtenir cette phase. En plus, ils proviennent de calculs *ab initio*. À cause des limitations discutées à la section 3.1.4, il est peu probable de trouver les paramètres pour une molécule et de prédire si celle-ci

peut former des mésophases. Il demeure que les résultats observés ont un intérêt considérable pour l'étude des transitions de phase au sein d'un LCP. Par exemple, une mésophase SmA d'un LCP montre des caractéristiques différentes de celles des petites molécules, particulièrement dans notre projet, puisque les chaînes sont très longues. Les interactions intercouches sont purement liantes, puisqu'aucune interaction non liante directe n'est possible, à cause de l'utilisation d'un rayon de troncation plus court que la distance intercouche. Au meilleur de mes connaissances, c'est la première fois qu'une phase SmA d'un MCLCP (ou SCLCP) est obtenue sans l'utilisation d'un potentiel externe pour orienter les mésogènes. Ce résultat est encourageant, car pour un MCLCP avec de longues chaînes uniformes, une phase SmA est favorisée expérimentalement par rapport à la phase nématique (section 1.3).

Une autre observation intéressante est qu'il y a des défauts dans la structure, comme par exemple, une particule GB étant seule entre deux couches. Ce type de défaut n'est pas présent dans l'étude de la section 3.2.3.

Concernant la configuration 8, il y a une formation d'agrégats présentant une orientation commune. À première vue, il ne semble pas y avoir de direction préférentielle pour le système entier. Il est difficile de dire visuellement si ce système est sous une phase liquide cristalline, donc une étude quantitative est nécessaire et sera présentée à la section suivante.

Paramètres d'ordre et énergie non liante

Dans un premier temps, les mêmes propriétés que celles de l'étude de la section 3.2.3 ont été calculées. Les résultats sont montrés à la figure 45. Considérant le faible nombre de configurations, les barres d'erreurs correspondent aux écarts-types sur les 5 dernières nanosecondes. Pour la configuration 3, une augmentation simultanée et discontinue des paramètres d'ordre nématique et SmA est observée à 700K (voir l'animation sur http://10.44.25.194/wikipa/index.php/Video_EC en étant sur le réseau informatique de l'Université de Sherbrooke). Alors, non seulement il y a eu la formation spontanée d'une phase ordonnée, mais les ordres orientationnel et positionnel sont

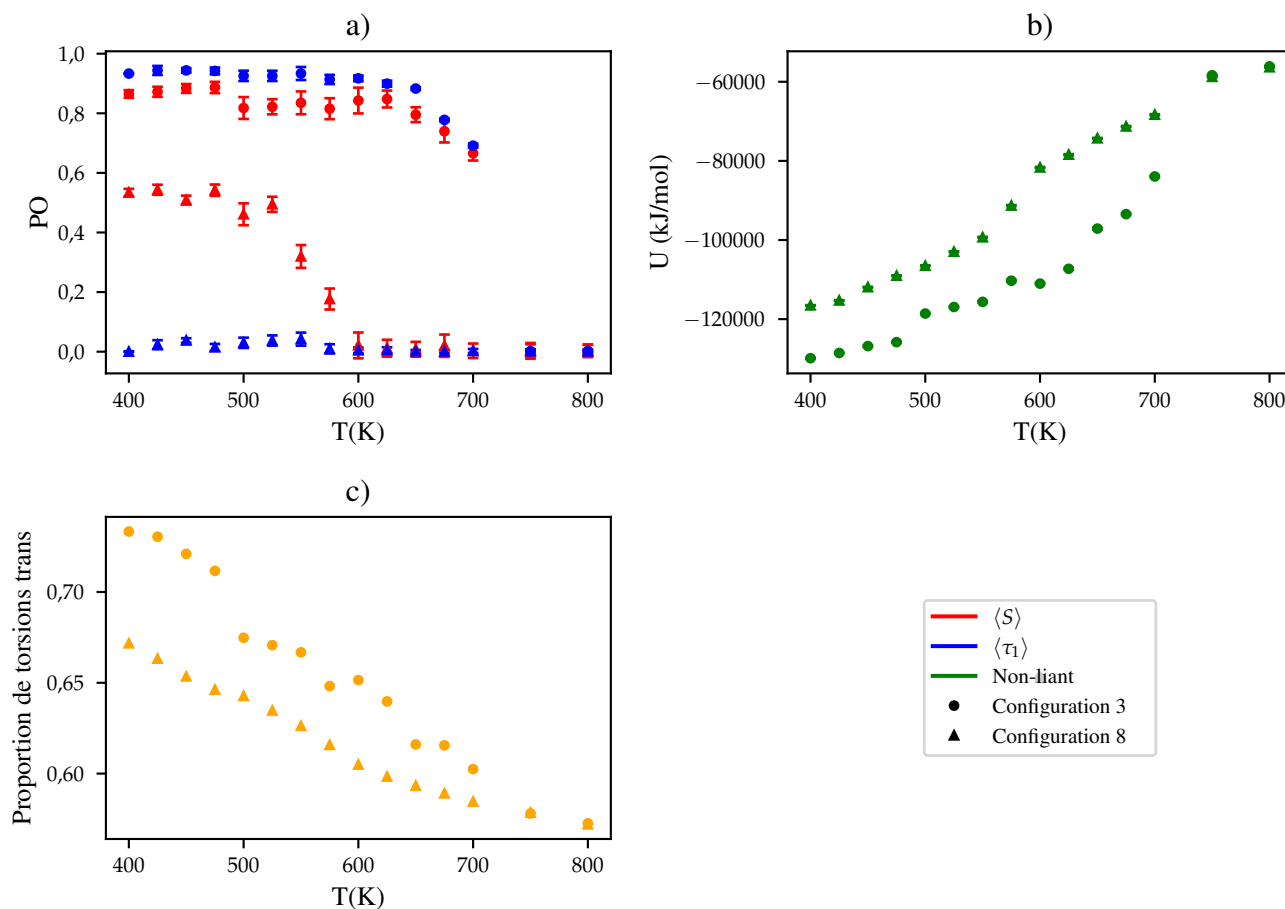


Figure 45 a) Paramètres d'ordre, b) énergie non liante et c) ratio de torsions trans en fonction de la température. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type sur les 5 dernières ns.

apparus en même temps. Pour cette configuration, il n'y a alors pas de phase nématique pure pour les températures étudiées. Les paramètres d'ordre sont très élevés : celui de la phase nématique étant de $0,86 \pm 0,01$ et celui SmA de $0,93 \pm 0,01$ à 400K. De plus, les incréments de température étaient de 50K au départ, mais ils ont été diminués de 25K lorsque la phase SmA a été obtenue, afin d'avoir un refroidissement plus lent. Des hypothèses quant à une température de transition élevée ont été discutées à la section 3.2.3.

Pour la configuration 8, la situation est un peu plus compliquée. L'augmentation du paramètre d'ordre nématique se fait de manière continue pour atteindre la valeur de $0,53 \pm 0,01$ à 400K. Pour cette configuration, la façon de calculer le paramètre d'ordre SmA n'est pas valide, le script considère la dimension de la boîte où la couche se forme et non en fonction du directeur, d'où l'obtention de valeurs très faibles. Le script devra être corrigé pour cette analyse.

Le comportement de l'énergie potentielle non liante de la configuration 3 en fonction de la température est présentée à la figure 45b). On constate une chute drastique de l'énergie à 700K, coïncidant avec l'augmentation des paramètres d'ordre. La configuration 8 présente des énergies plus élevées à partir de cette température, montrant ainsi que la phase ordonnée possède des interactions beaucoup plus fortes entre les particules, comparativement à une phase moins bien définie. La diminution de l'énergie potentielle non liante se fait aussi de façon plus continue que pour la configuration 3. L'énergie potentielle non liante décroît tout de même, puisque le refroidissement permet la formation d'agrégats de particules GB.

La différence entre ces deux configurations, malgré une composition identique, est probablement due à des effets cinétiques. Les simulations ne durent que 30ns par température, donc le temps d'équilibration est très court comparé à une étude expérimentale. Les configurations peuvent rester dans des états métastables ; elles sont cinétiquement figées dans l'espace des configurations. Une autre explication est due à la taille du système. Un matériau macroscopique est composé d'un nombre immense de configurations dont certaines sont statistiquement plus probables. La configuration 8 pourrait être une configuration représentative d'un petit fragment du polymère,

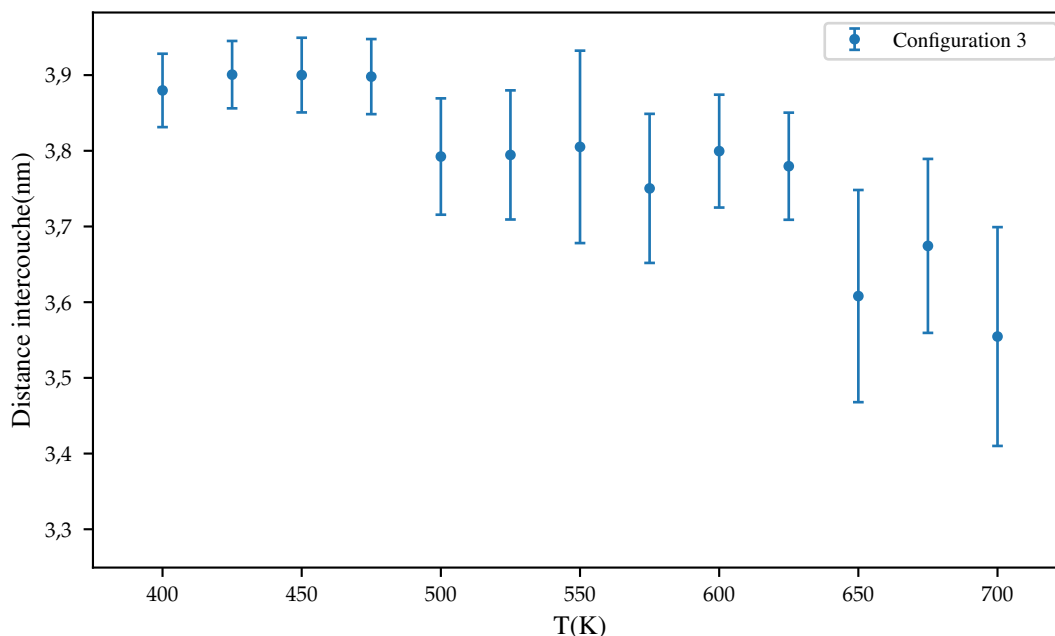


Figure 46 Distance intercouche en fonction de la température pour la configuration 3. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type sur les 5 dernières ns.

mais moins importante pour le système global. De plus, la température de transition de phase obtenue par simulation peut être décalée par rapport à la valeur expérimentale. Une hypothèse est qu'un phénomène comme la surfusion est plus probable comparé aux systèmes expérimentaux, les composés étant purs et de taille microscopique en simulation. Ceci a pour effet de diminuer le nombre de sites de nucléation. Afin de valider ces hypothèses, une comparaison avec des données expérimentales serait nécessaire ou de générer plus de configurations.

Configuration de la chaîne flexible

L'analyse de la proportion d'angles trans (figure 45c)) va aussi dans le même ordre d'idée que l'analyse des PO. La configuration 3 montre en effet un ratio de dièdres trans plus élevé, donc des chaînes plus étendues à partir de 700K lorsque la phase devient ordonnée. Cette figure montre aussi une augmentation drastique à 700K. Une autre transition est observée entre 500K et 475K, ce qui coïncide aussi avec une augmentation de S , le PO allant de $0,82 \pm 0,02$ à $0,89 \pm 0,01$. Cette discontinuité indique une certaine transition qui pourrait être associée à de la cristallisation. Les

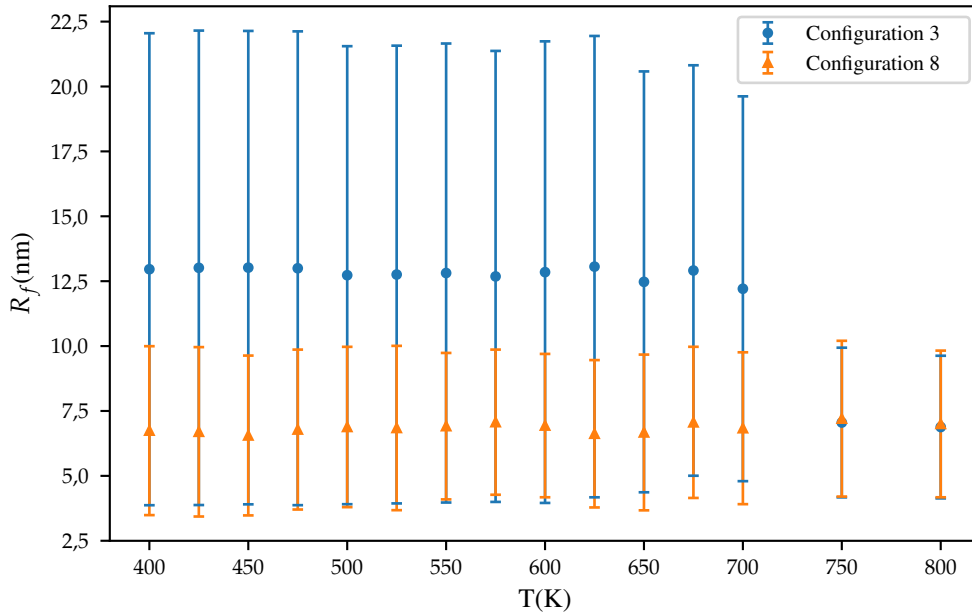


Figure 47 Distance moyenne entre les extrémités de chaînes (R_f). Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type sur les 100 chaînes du système durant les 5 dernières ns.

particules ne peuvent plus se mouvoir aussi librement et donc la phase n'est plus liquide cristalline. L'analyse des MSD va confirmer cette hypothèse.

Le calcul du paramètre d'ordre SmA permet d'avoir les distances intercouches (figure 46). Leurs comportements sont comparables à ceux obtenus pour les ratios d'angle trans. Ces deux figures indiquent que les chaînes deviennent plus étendues en diminuant la température, atteignant un plateau vers 475K. L'hypothèse de la rigidification du système à cette température concorde aussi avec la discussion de la section 3.2.3.

À la figure 46, une autre discontinuité est observée entre 650K et 625K, en plus d'être présente aux figures 45b) et c). Celle-ci est associée à la formation d'une structure hexagonale dans les couches (phase SmB), ce qui sera prouvé dans l'analyse de la fonction de distribution radiale.

Les R_f ont été calculés (voir section 3.2.2) pour étudier la distance moyenne entre les extrémités de chaînes. Les résultats sont montrés à la figure 47. Ils confirment l'hypothèse qu'à la transition, les R_f vont augmenter lorsque la phase est ordonnée pour la configuration 3. Les valeurs restent

constantes après la transition, tandis qu'une augmentation aurait pu être attendue. Les valeurs de la configuration 8 demeurent toujours constantes. Il est important de noter que les barres d'erreur correspondent à l'écart-type et non à l'erreur type, alors aux déviations par rapport à la moyenne et non l'erreur sur la moyenne. Pour 100 chaînes, l'erreur type est considérablement plus faible ($\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$), donc l'observation que les R_f n'augmentent pas en diminuant la température (à l'exception de la transition) n'est probablement pas causée par des erreurs statistiques. Ces écarts-types importants montrent beaucoup de déviations entre les chaînes, ce qui laisse présager à la présence d'épingles à cheveux (section 1.4.3). De plus, une chaîne étendue sur tout son long aurait un R_f d'environ 33nm, une valeur que l'on devrait obtenir s'il n'y a aucune épingle à cheveux considérant la magnitude des PO.

La figure 48 montre le nombre de défauts de type épingle à cheveux en fonction de la température. Il y a environ 2 épingles en moyenne par chaîne, ce qui explique pourquoi les R_f ne correspondent pas à une chaîne étendue. D'ailleurs, l'obtention de 2 épingles à cheveux pourrait être attendue, vu l'obtention de 6 couches pour 8 monomères de long. Deux défauts en bout de chaîne permettent d'expliquer la formation de 6 couches. Cependant, puisque la valeur est une moyenne, la présence de chaînes ayant différents nombres de défauts est probable. L'augmentation du nombre d'épingles en diminuant la température est associée à une diminution du nombre de particules n'appartenant pas à une couche. Cet argument sera confirmé dans la section des agrégats qui suit.

Agrégats

L'étude des agrégats dans les LCP permet de quantifier la présence de défauts dans le système. Si celui-ci est parfaitement SmA, les couches vont correspondre à une seule et même taille.

La figure 49 montre la distribution de tailles pour la configuration 3 à différentes températures et la figure 50 est un exemple visuel du système à 400K. Vers 700K, des agrégats d'une centaine de particules commencent à apparaître, ce qui correspond à la transition de phase. En diminuant la température, ceux de petite taille disparaissent au profit des plus gros, ce qui confirme l'hypothèse

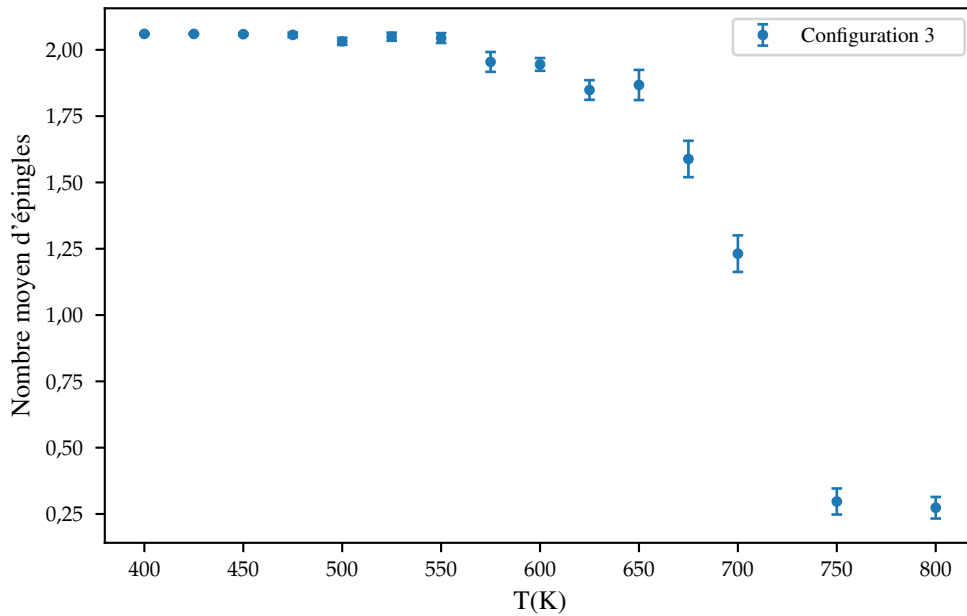


Figure 48 Nombre moyen de défauts de type épingle à cheveux pour la configuration 3. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart-type sur les 2 dernières ns.

que le nombre de défauts diminue lors du refroidissement entrainant la formation d'épingles à cheveux. À 400K, seulement 2,5 % des particules ne sont pas dans une couche. La taille moyenne en fonction de la température est montrée à la figure 51. Cette figure montre une augmentation drastique des tailles à la transition isotrope-SmA.

Concernant la configuration 8, les distributions sont présentées à la figure 52. Un résultat surprenant est obtenu : vers 500K il y a un cluster géant, qui inclue la presque totalité des particules (il y a 800 particules GB au total). La figure 53 explique la raison, des couches ayant beaucoup de défauts sont présentes et ceux-ci permettent de faire un lien entre elles. Ainsi, toutes les couches sont connectées et ne forment qu'un seul agrégat. Cette situation explique pourquoi les épingles à cheveux n'ont pas pu être quantifiés avec la méthode décrite de la section 3.2.2 pour cette configuration. Le nombre de particules GB sans voisines diminue en refroidissant, tout comme pour la configuration 3.

Finalement, avant la transition de phase pour la configuration 3, la distribution de tailles des agrégats semblent suivre une exponentielle décroissante : les agrégats de grande taille étant moins probables

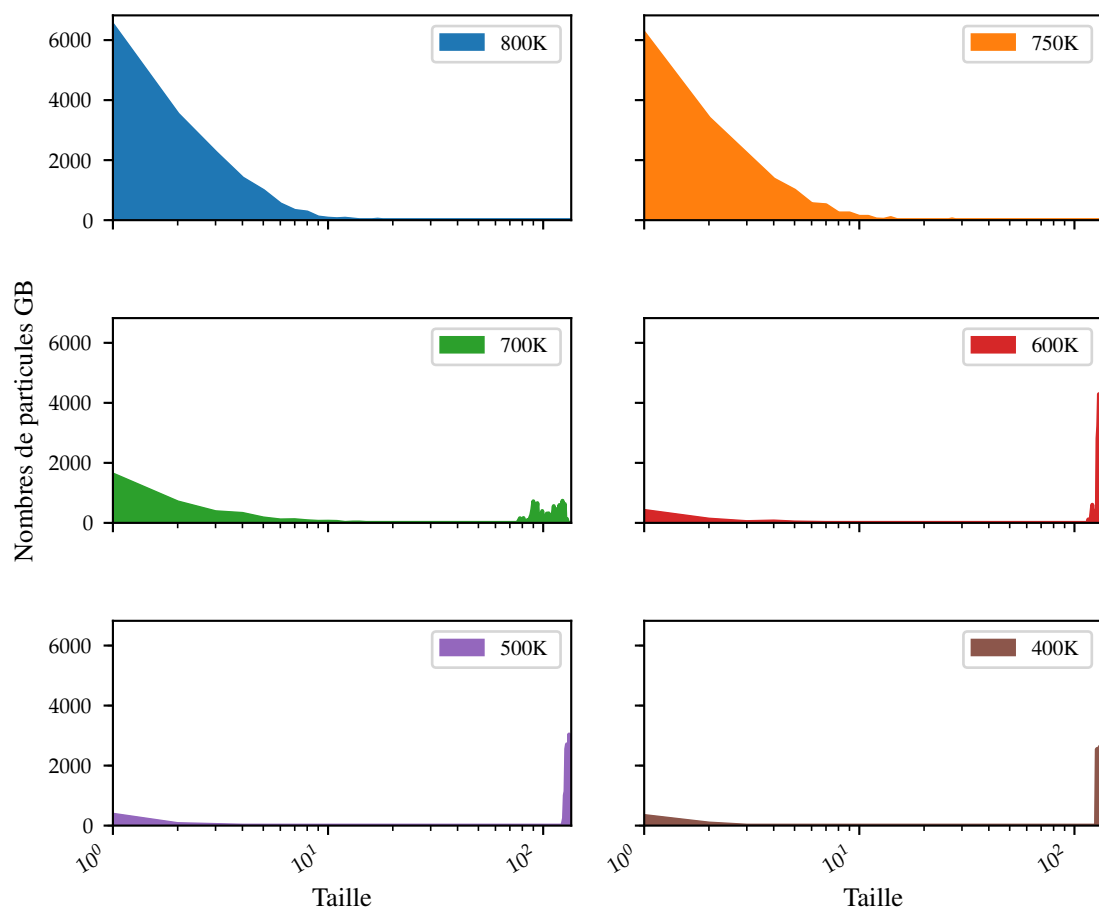


Figure 49 Distribution de tailles d'agrégats à différentes températures pour la configuration 3

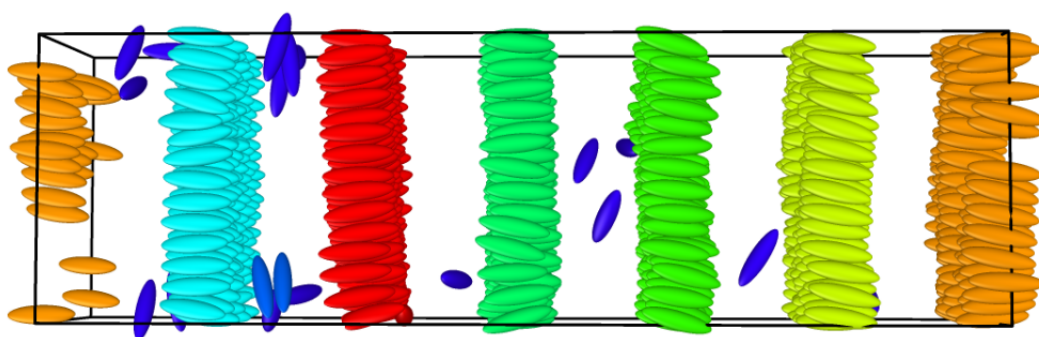


Figure 50 Représentation des agrégats dans la configuration 3 à 400K. Chaque couleur représente un agrégat différent et les particules seules sont en bleue foncée. Les chaînes ne sont pas représentées pour simplifier.

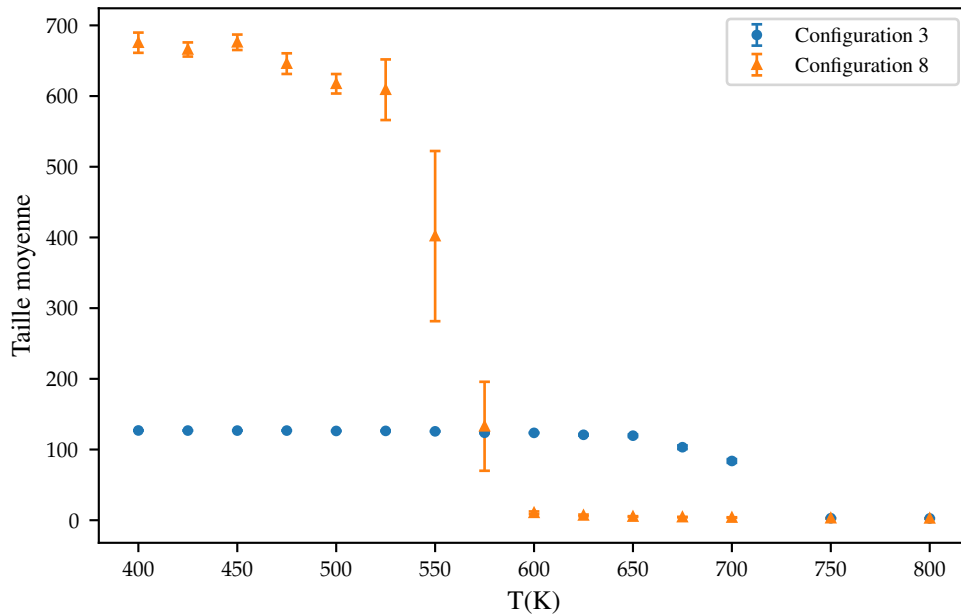


Figure 51 Taille moyenne des agrégats en fonction de la température. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart-type sur les 2 dernières ns.

que les petits. L'hypothèse est que ce serait en fait une distribution log-normal, puisque celle-ci est associée à la croissance aléatoire (78). À cette température, la formation d'agrégats serait aléatoire, comme la distribution de taille de grains dans une poudre. Les plus gros sont moins fréquents que les petits, puisqu'il est statistiquement moins probable que plusieurs grains soient en contact lorsque la température est assez grande pour briser les agrégats. Il serait intéressant de quantifier cette hypothèse pour des travaux futurs.

RDF

La fonction de distribution radiale (RDF) donne de l'information quant à la disposition des voisines d'une particule au sein de la structure. Pour les particules GB de la configuration 3, les résultats sont présentés à la figure 54. Le plus grand r se situe à 2,2nm, ce qui correspond au rayon de troncation. Ainsi, grâce à la RDF, il est possible d'étudier la structure au sein des couches, puisque la distance intercouche est plus grande que 2,2nm (figure 46).

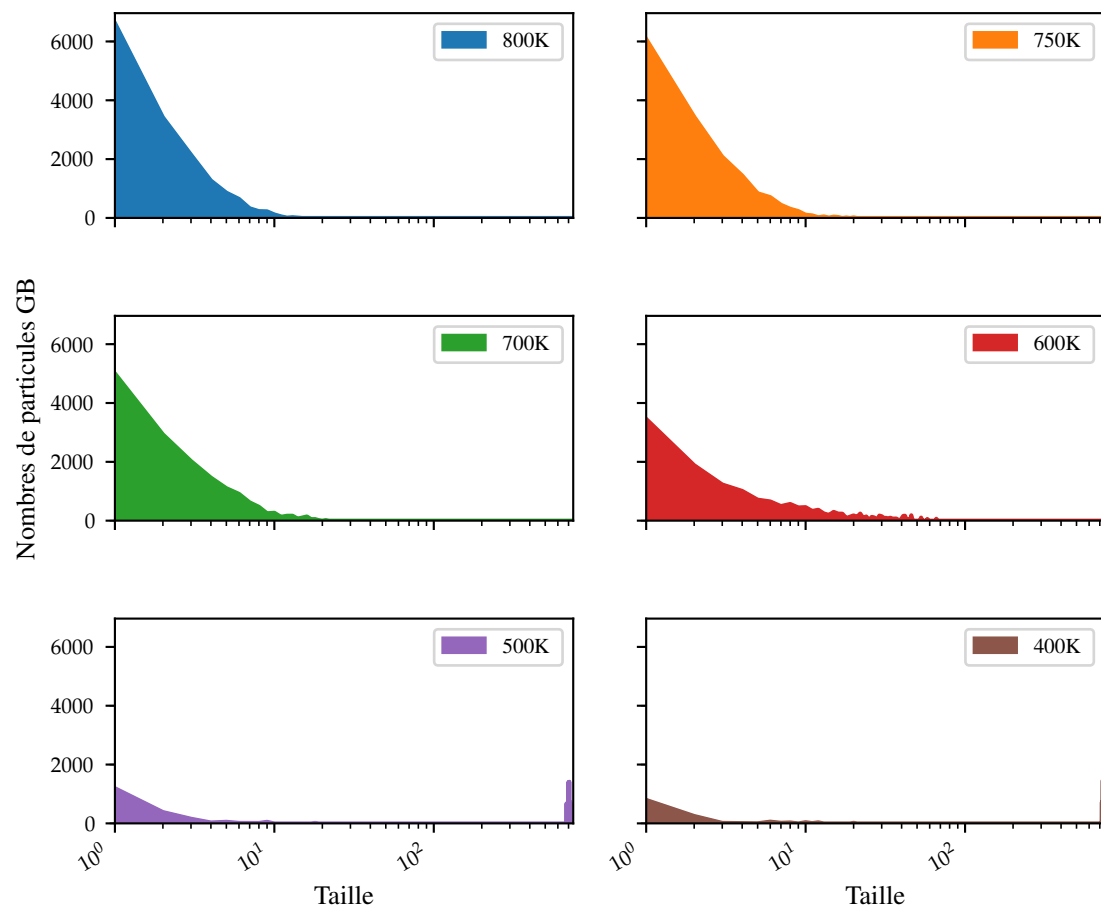


Figure 52 Distribution de tailles d'agrégats à différentes températures pour la configuration 8.

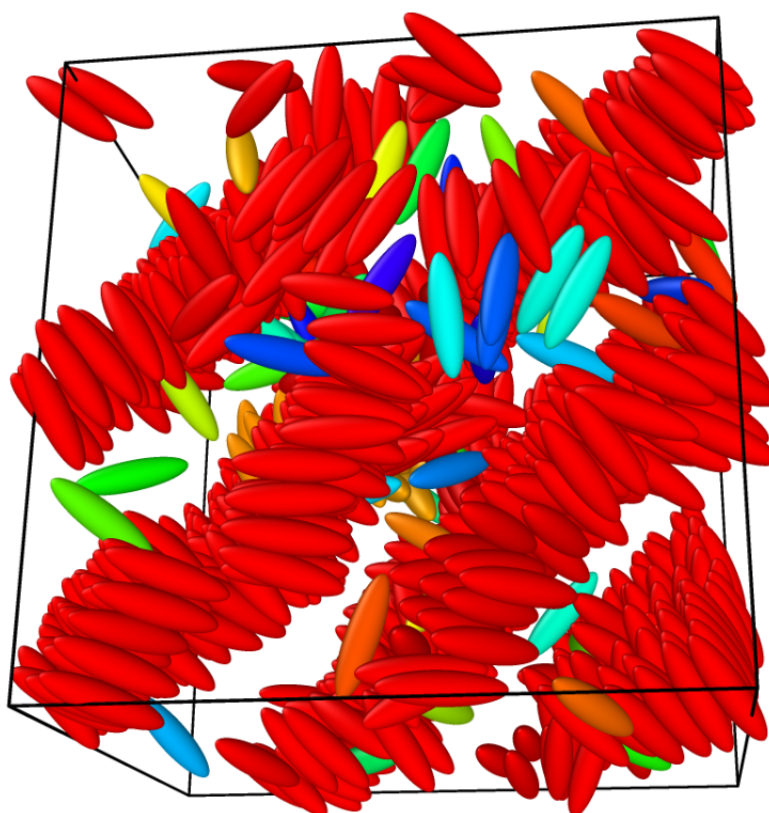


Figure 53 Méga-agrégat présent dans la configuration 8. Chaque couleur représente un agrégat différent. Les chaînes ne sont pas représentées pour simplifier.

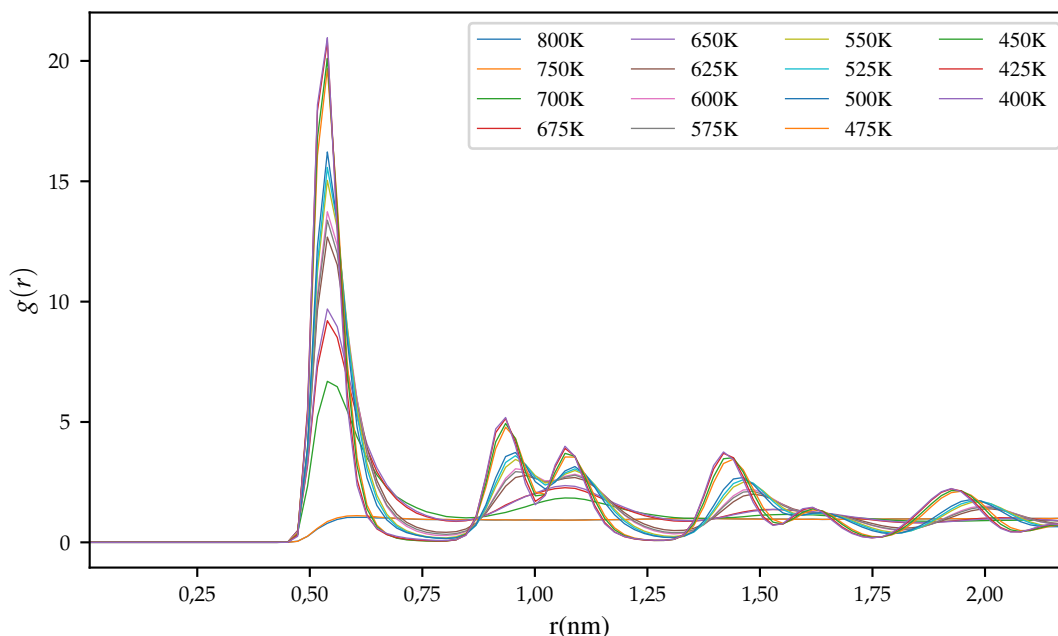


Figure 54 Fonction de distribution radiale ($g(r)$) à différentes températures pour la configuration 3.

Pour toutes les températures, il n'y a aucune voisine avant environ 0,50 nm, vu la répulsion importante entre les particules. La corrélation diminue pour les grandes distances, donc aucune configuration ne montre un cristal parfait avec des pics très fins. À haute température, la probabilité de retrouver une voisine est relativement uniforme selon la distance, donc la structure est isotrope. À la transition qui se situe à 700K, la particule la plus proche est bien définie vers 0,55nm, et le voisin suivant vers 1,1nm.

À 625K, le dédoublement du deuxième pic est particulièrement intéressant, puisque celui-ci pourrait indiquer une structure hexagonale dans la couche, donc une phase SmB. Cette mésophase a déjà été observée par Wilson avec la méthode hybride GB/LJ pour des dimères (79). Inspiré par son article, une étude visuelle est effectuée et la figure 55 montre clairement une structure hexagonale dans une couche. À l'aide du théorème de Pythagore, la présence des deux pics au niveau de la RDF pour la deuxième et troisième voisine dans une structure hexagonale peut être comprise (voir l'explication sur la figure 55). Cette observation à 625K coïncide avec la discontinuité présente dans les distances intercouches (figure 46) et légèrement perceptible dans la figure 45. Ainsi, pour

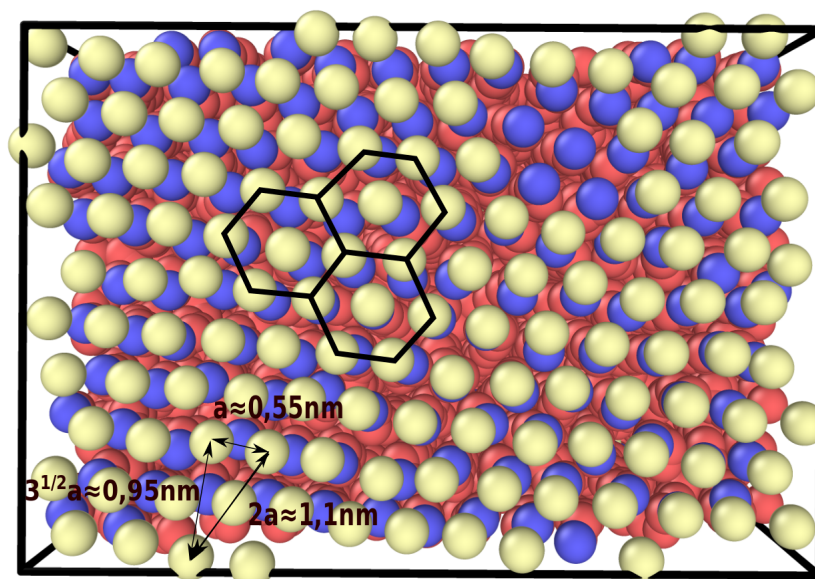


Figure 55 Structure hexagonale des centres de masse dans une couche de la configuration 3 à 400K. Les sphères beiges représentent les particules GB, les bleues les pseudo-atomes et en rouge les CH₂.

la configuration 3, il y a eu une transition discrète d'isotrope-SmA, puis SmA-SmB. Au meilleur de mes connaissances, c'est la première fois que ce résultat est observé pour une simulation par une méthode hybride GB/LJ d'un MCLCP, en plus pour une paramétrisation par calculs quantiques.

Concernant la configuration 8, le même type d'observation que pour la configuration 3 sont possibles, toutefois l'ordre est beaucoup moins bien défini (figure 56). Ce résultat confirme que cette configuration montre une phase moins ordonnée que la configuration 3. Le dédoublement du deuxième pic se situe vers 500K, une température plus faible que pour la configuration 3. La configuration 8 montre ainsi une phase possédant un caractère SmB partiel. Le dédoublement se fait de manière plus continue, ce qui est en accord avec l'hypothèse que les transitions de phase sont continues pour la configuration 8.

Puisque les systèmes ont la même composition, avec un point de départ différent, la cause de ces phénomènes est probablement cinétique. Tel que mentionné précédemment, le temps de simulation est très court (30ns par température), donc le système n'a pas toujours le temps d'atteindre l'équilibre

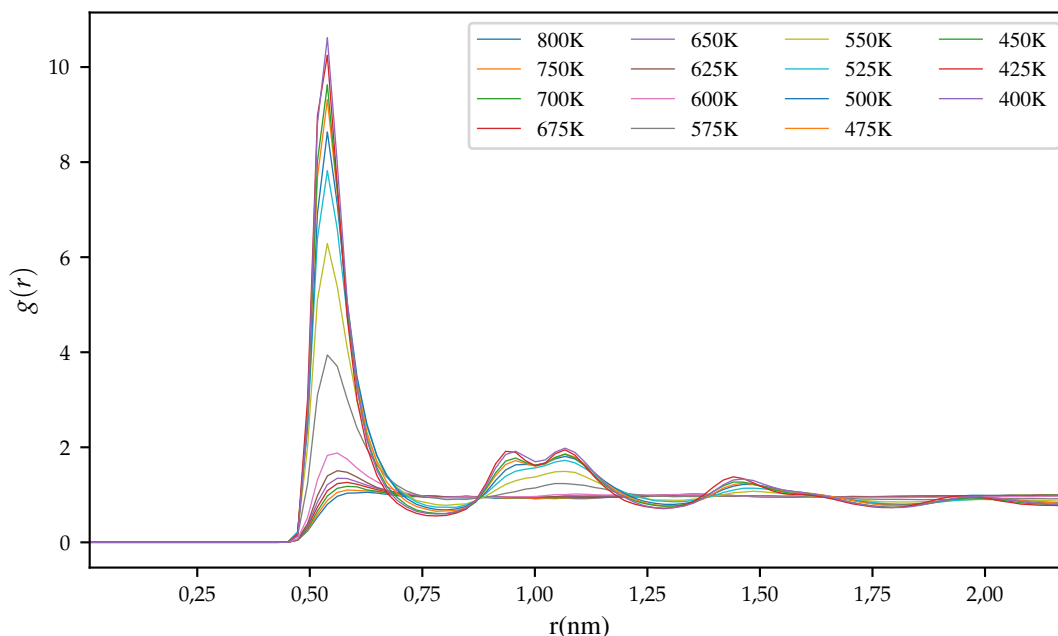


Figure 56 Fonction de distribution radiale ($g(r)$) à différentes températures pour la configuration 8.

thermodynamique. La formation de phases métastables est donc possible. En effet, même pour la configuration 3, il est possible que seule la phase SmB ait dû être observée et que la mésophase SmA est métastable. Avec seulement 2 configurations, il est difficile de faire des statistiques rigoureuses. Il est préférable d'avoir un nombre considérable de configurations de départ, puisque le comportement le plus pertinent est celui qui peut être associé aux observations expérimentales.

Puisque que $g(r)$ correspondant à la première voisine devient très faible vers 0,75nm, c'est ce rayon de troncation qui a été utilisé pour les agrégats (section 3.2.2).

MSD

Tout comme pour la section 3.2.3, les MSD des ellipsoïdes (figures 57 et 58) ont été calculés afin d'avoir des détails sur la diffusion des particules. Les mouvements sont beaucoup plus importants dans ces systèmes que lors de l'étude de la section 3.2.3, ce qui montre l'effet des défauts.

Pour la configuration 3, une diminution d'environ 1 ordre de grandeur des MSD est observée lors de

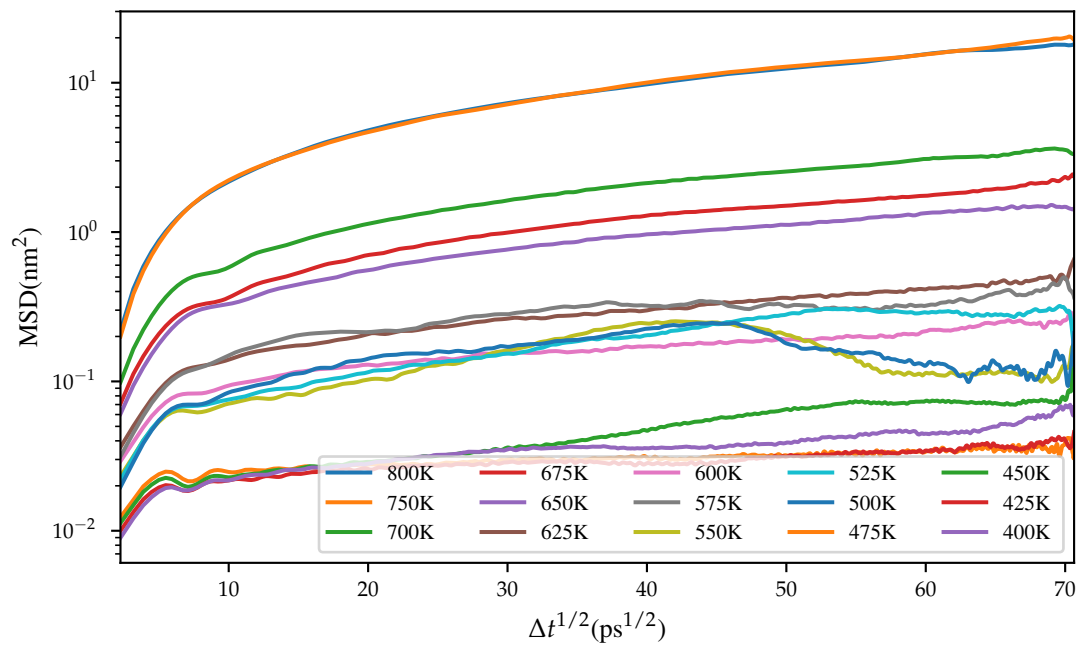


Figure 57 MSD des ellipsoïdes pour différentes températures de la configuration 3.

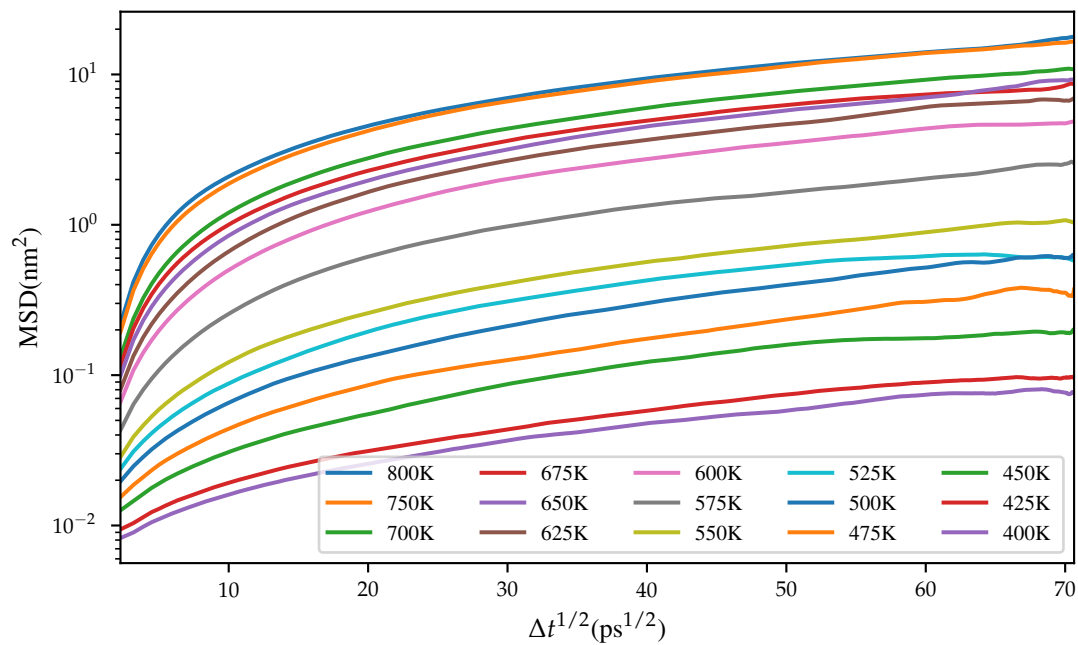


Figure 58 MSD des ellipsoïdes pour différentes températures de la configuration 8.

la transition isotrope-SmA à 700K. Une autre chute importante se situe à 675K et 475K, renforçant les hypothèses de la transition SmA-SmB et de la solidification. Les MSD de la configuration 8 diminuent de façon relativement continue en fonction de la température. Cependant, contrairement à la configuration 8, les MSD de la configuration 3 ne diminuent pas nécessairement en fonction de la température, et celle obtenue à 475K montre des MSD plus faibles qu'à 450K. À partir de ces résultats, il est difficile de trouver la raison exacte, toutefois il y a toujours un léger mouvement présent et un défaut aurait pu se défaire d'un emplacement inadéquat. La section de l'analyse des agrégats a montré que les particules GB sans voisine sont moins fréquentes. Une autre observation plutôt surprenante est que pour les températures de 500K et 550K les MSD diminuent vers 2000 ps. Ceci implique que les molécules se sont en moyenne rapprochées de leur point de départ. Il n'est pas impossible que ces structures n'aient pas été tout à fait à l'équilibre avec le temps relativement court des simulations, mais la raison exacte est inconnue. Il faudrait avoir plus de configurations afin d'avoir des statistiques plus fiables. Par exemple, dans un système macroscopique, il est pratiquement impossible de voir une goutte de colorant dont la dimension diminuerait, mais avec des systèmes microscopiques, ce n'est pas impossible sur un court laps de temps.

La figure 59 montre les MSD dans les différentes directions à une température de 600K pour les deux configurations. La configuration 3 adopte la phase SmB et la configuration 8 est isotrope à cette température, ainsi la comparaison des comportements est particulièrement intéressante. Pour la configuration isotrope, on remarque que les MSD sont comparables dans les différentes directions, contrairement à la structure SmB. Les MSD montrent le résultat attendu que les particules ont plus de difficulté à se déplacer dans une couche (les couches sont orientées selon l'axe z). Dans un système macroscopique, les mouvements devraient être identiques en x et y , cependant la petite taille de la boîte de simulation pourrait expliquer la légère différence. L'étude par simulation de la référence (21) obtient des déplacements similaires pour une structure isotrope comparés au MSD dans les couches. Sans résultats expérimentaux, il est pour le moment difficile de dire si cette différence est associée au SCLCP, puisque notre projet s'intéresse au MCLCP. Tel que mentionné précédemment, l'hypothèse que le mouvement de ce dernier soit plus difficile dû aux connexions

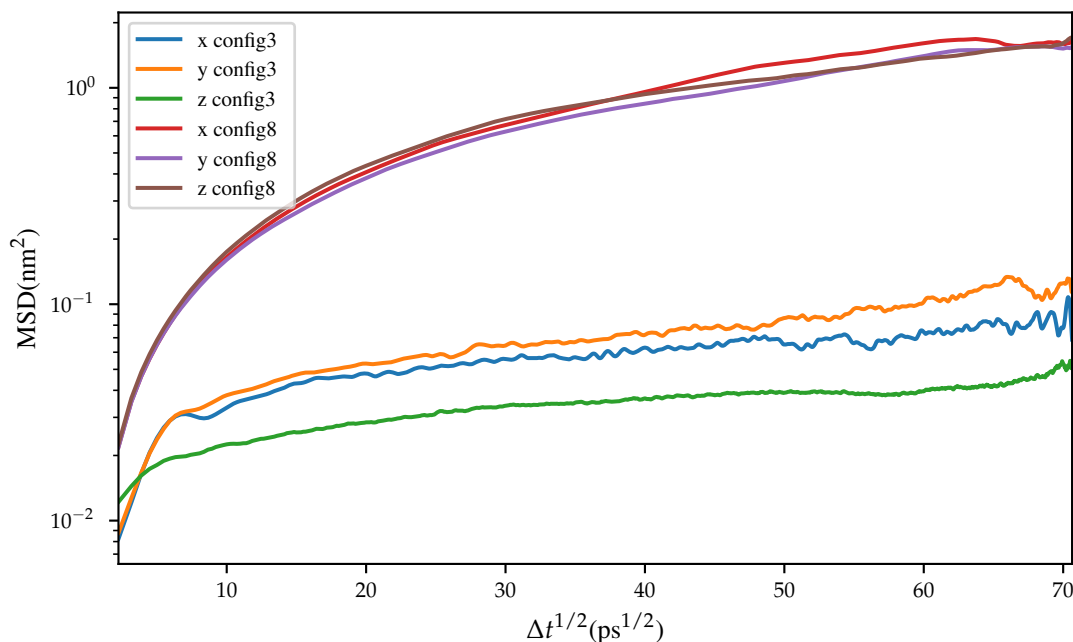


Figure 59 MSD des ellipsoïdes dans les différentes directions à 600K pour la configuration 3.

entre les couches reste plausible. Finalement, ces résultats montrent l'importance des défauts dans la structure, puisque ces observations n'étaient pas aussi claires dans la section 3.2.3.

Les MSD des atomes unis représentant les chaînes ont été étudiés (figures 60 et 61). Considérant les liens formés entre les ellipsoïdes et les sphères, une allure similaire était attendue. Toutefois, les figures sont pratiquement identiques pour les configurations respectives. Un regard plus attentif aux axes montre que les MSD sont légèrement plus grands pour les sphères, étant moins contraintes que les ellipsoïdes dans une couche. Le reste de l'analyse des MSD est identique à ceux des particules GB.

Considérant les valeurs plus grandes pour les particules LJ, il est possible que les particules GB aient rigidifié à 475K, mais pas celles LJ. La température est assez élevée pour permettre le mouvement des chaînes. Une étude plus détaillée serait intéressante pour des travaux futurs, afin de comparer plus en détail les comportements entre les parties flexible et rigide des MCLCP.

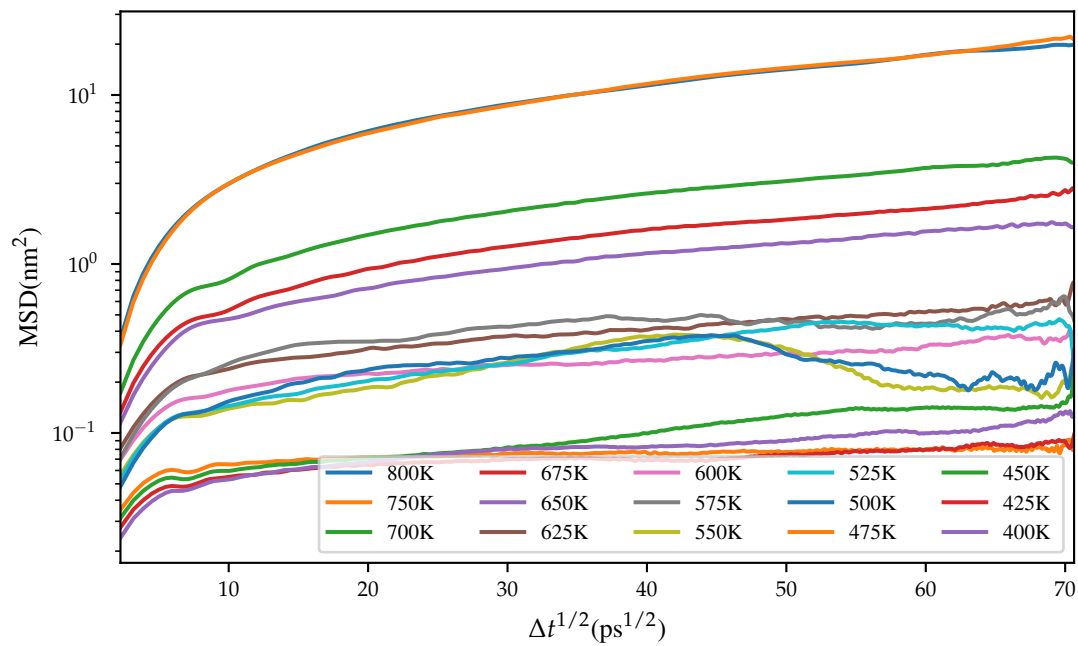


Figure 60 MSD des CH₂ pour différentes températures de la configuration 3

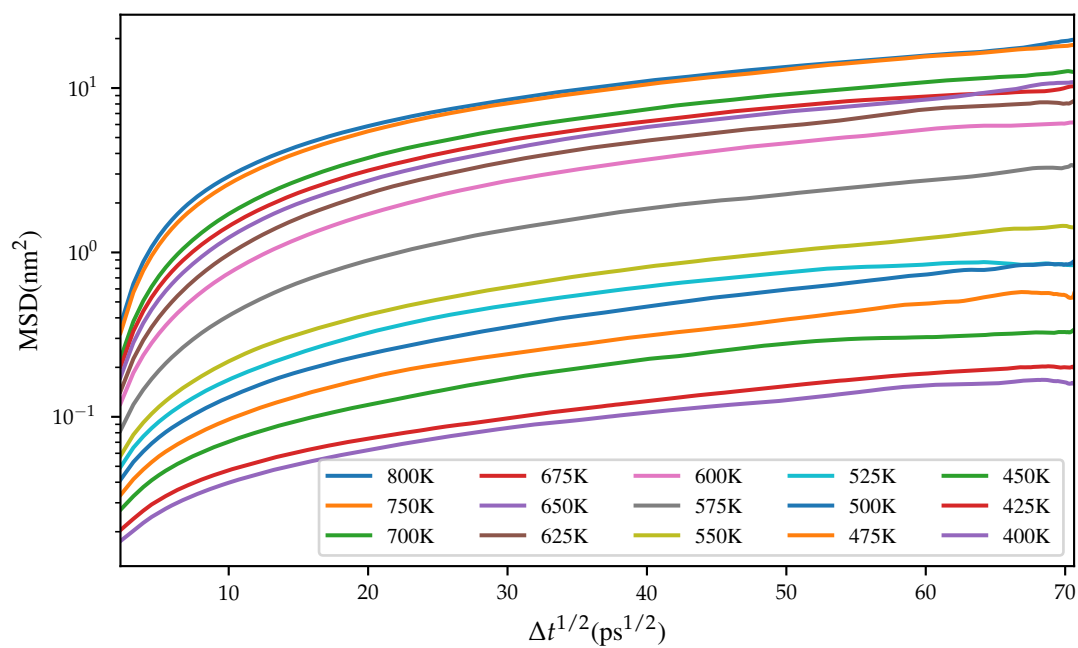


Figure 61 MSD des CH₂ pour différentes températures de la configuration 8

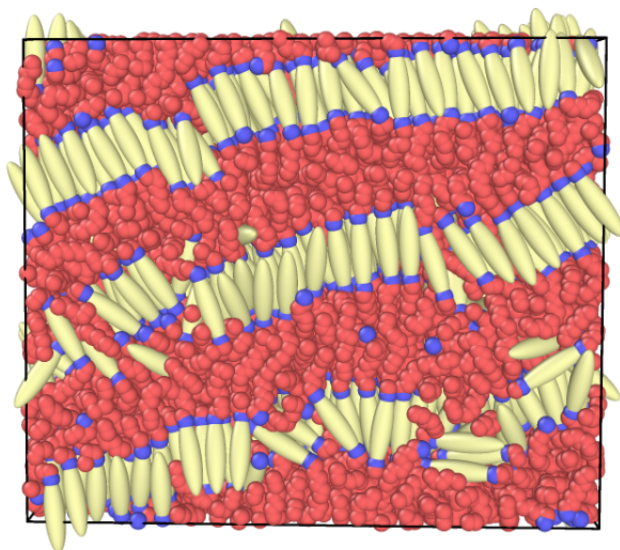


Figure 62 Configuration 5 du système ayant 10 monomères pour une température de 400K. Les sphères rouges représentent des méthyles, les bleues des pseudo-atomes et en beige la partie longitudinale. Les bordures noires sont la boîte de simulation.

Autres systèmes

Pour tenter de régler le problème du non-respect de la convention de l'image minimum, des systèmes plus gros ont été testés :

1. 144 chaînes de 8 monomères avec 20 carbones dans la chaîne flexible
2. 100 chaînes de 10 monomères avec 20 carbones dans la chaîne flexible

Ce premier système fut un échec, les 8 configurations de départs ont été instables. Au moment d'écrire ces lignes, la simulation du système 2 est terminée et 6 configurations sur 8 sont stables. Par manque de temps, l'analyse quantitative n'a pas été complétée. La stabilité supérieure pour une chaîne plus longue comparée à un plus grand nombre de chaînes est surprenante, puisque la largeur du système semblait trop faible et non la longueur de la chaîne. Néanmoins, pour de futurs travaux, le deuxième système semble être la meilleure avenue. L'étude de l'effet de la longueur de chaîne est importante, puisqu'à 8 ou 10 monomères, le terme oligomère est plus pertinent que polymère. À l'aide d'une analyse visuelle, une des configurations du système 2 a eu une transition nette (figure 62), mais la qualité de l'ordre est inférieure à celle de la configuration 3 de ce mémoire. Le

système ayant des plus longues chaînes est plus gros, donc des dynamiques de 50 ns par température pourraient être nécessaires. Ceci nécessite cinq jours sur deux noeuds de Mammouth.

Conclusion

Dans cette section, un refroidissement de 800K à 400K a été effectuée pour 8 configurations de départ d'un MCLCP. Six configurations ont été instables et n'ont pas pu être analysées. Parmi celles qui ont pu être menées à bout des simulations, la configuration 3 s'est révélée isotrope entre 800K et 700K, puis subit une transition discrète vers la phase SmA avec la formation spontanée de couches. Ces résultats sont en accord avec les observations expérimentales que des chaînes longues et uniformes favorisent la phase SmA par rapport à la phase nématique (2). Vers 625K, une structure hexagonale est obtenue dans les couches, ce qui indique une phase SmB. Finalement, il y a une autre transition vers 475K où le système se rigidifie. Ces transitions sont confirmées par l'étude des paramètres d'ordre nématique et SmA, l'énergie potentielle non liante, la proportion d'angles trans, les R_f , la distribution des tailles d'agrégats, les épingles à cheveux, les RDF et les MSD. La qualité de l'ordre dans les couches est excellente, les paramètres d'ordre étant supérieurs à 0,8. Il y a tout de même certains défauts présents de la structure, ce qui rend le système plus réaliste qu'un point de départ "parfait". En effet, les LCP peuvent avoir expérimentalement des épingles dans leur structure (80).

Pour la configuration 8, la qualité de l'ordre est beaucoup plus faible que pour la configuration 3 et les transitions apparaissent continues s'étalant sur une plus large plage de températures. Mis à part ces différences, le reste des comportements sont similaires à la configuration 3.

Au meilleur de mes connaissances, c'est la première fois que ces transitions sont observées pour un MCLCP par simulation de dynamique moléculaire, particulièrement avec une paramétrisation par calculs quantiques. Cependant, même si l'ordre est perdu à 800K, il demeure que les configurations initiales étaient orientées. Donc, le point de départ est biaisé, ce qui peut faire en sorte que la "mémoire" de cette configuration est préservée. Pour confirmer cette hypothèse, effectuez plusieurs

recuits à haute température pourrait être une solution. Par exemple, si suite à plusieurs recuits, la mésophase n'est plus jamais obtenu pour des nombreuses configurations, l'hypothèse de l'effet de mémoire serait confirmée.

Néanmoins, il y a certaines limitations à cette étude. Premièrement, le champ de force GB est trop attractif, la température de transition étant de 700K. Le paramètre ϵ du potentiel Lennard-Jones des sphères représentant les carbones de la chaîne est d'ailleurs plus grand que celui utilisé dans le champ de forces OPLS. Des chaînes trop attractives entre-elles augmentent la température de transition de phase. De plus, ayant obtenu seulement 2 configurations, il est beaucoup plus difficile de conclure si ces observations sont valides ou si elles ne sont que des coïncidences. Améliorer la stabilité des systèmes est primordial. Augmenter le nombre de monomères, c'est-à-dire augmenter la longueur du polymère, semble être la solution.

Conclusion et perspectives

Le but du projet de maîtrise est l'étude du mécanisme potentiellement auxétique de polymères cristaux liquides (LCP) par dynamique moléculaire à l'aide d'une méthode hybride Gay-Berne/Lennard-Jones (GB/LJ). Ces molécules sont constituées d'une partie longitudinale et d'une partie latérale, cette dernière étant nécessaire pour le comportement potentiellement auxétique. Un champ de forces a été établi à l'aide de calculs quantiques MP2, une première pour la simulation de LCP (au meilleur de mes connaissances). À l'exception de la configuration en T jugée moins importante pour un LCP, le potentiel GB décrit bien les données *ab initio*. Durant la maîtrise, il n'a pas été possible d'ajouter la partie latérale pour calculer les propriétés mécaniques par faute de temps. Seul le LCP de contrôle n'ayant que le monomère longitudinal a pu être considéré.

8 configurations composées de 100 chaînes de 8 monomères ayant 20 carbones dans la chaîne flexible ont été simulées entre 800K et 400K par incrément de 100K. Le point de départ est un arrangement nématique et différent pour chacune. La phase devient isotrope à 800K, SmA à 700K, 600K, 500K et mal ordonnée à 400K. L'apparition des couches est intéressante, montrant que la phase SmA est plus stable. Les mouvements dans la structure sont très lents (sauf à 800K), en particulier à 400K qui ne semble pas être une température suffisante pour permettre le mouvement des molécules. Ainsi, cette partie exploratoire a montré que les températures pertinentes sont entre 800K et 400K.

Par la suite, ces configurations ont subi un refroidissement continu entre 800K et 400K. Malheureusement, les simulations ont été instables et 6 configurations n'ont pas pu être analysées, vu le non-respect de la convention de l'image minimale. Augmenter la longueur de la chaîne à 10 monomères semble être une solution intéressante. Néanmoins, l'une des 2 configurations analysable a montré un résultat surprenant : la formation spontanée de couches (donc une phase SmA) vers 700K à partir d'un départ isotrope. De plus, les particules GB ont généré une structure hexagonale au sein des couches smectiques, c'est-à-dire une phase SmB à 625K. Vers 475K, le système se

rigidifie. Ces transitions de phase présentent un caractère discontinu, vu des sauts abruptes dans les paramètres d'ordre, l'énergie non liante, la proportion de torsions trans, la distance intercouche, les R_f , la distribution de taille d'agrégats, le nombre d'épingles à cheveux et les déplacements quadratiques moyens. Au meilleur de mes connaissances, ces phénomènes sont observés pour la première fois pour un LCP de type chaîne principale avec une méthode hybride GB/LJ sans l'application d'un champ externe, en plus que les paramètres proviennent de calculs *ab initio*. La configuration 8 montre des structures similaires, mais l'ordre y est inférieur et les transitions sont continues. L'hypothèse ici est que le temps très court des simulations (30 ns par température) est insuffisant pour que les systèmes atteignent l'équilibre thermodynamique, donc les effets cinétiques pourraient être importants.

Les limitations de cette étude sont majoritairement le nombre faible de configurations stables, ce qui rend l'analyse plus compliquée et les résultats moins fiables statistiquement. Il est difficile de conclure avec certitude. De plus, les températures de transition sont très élevées, donc il pourrait être nécessaire de diminuer les interactions du potentiel GB et/ou LJ. L'impossibilité d'effectuer des comparaisons avec les données expérimentales (validation de la méthode) résume ce problème.

Néanmoins, la formation spontanée de couches à partir d'un LCP isotrope ouvre la porte vers l'étude fondamentale des transitions de phases et de leurs propriétés. L'exemple le plus simple serait d'investiguer l'effet pair-impair du nombre de carbones dans les chaînes flexibles. Sans même construire de nouveaux systèmes, l'étude de la dynamique de la transition de phase pourrait être entreprise. Comment est-ce que les couches se forment dans le temps ? Est-ce qu'il y a une taille critique d'agrégats pour que la transition se fasse ? Avec plus de configurations stables, ces questions pourraient être répondues.

Puisque la raison probable du problème de stabilité est trouvée (chaîne trop courte), l'étape suivante pourrait être de valider la méthode avec des données expérimentales. L'article de revue de Tokita et Watanabe (80) s'intéresse justement à l'effet pair-impair, la distribution des angles dans les chaînes flexibles, la distance intercouche, les températures de transition et les épingles à cheveux pour

des LCP relativement simple, ce qui permet de construire un champ de forces plus robuste. Une comparaison avec leurs données expérimentales validerait la procédure utilisée durant la maîtrise, ce qui permettrait ensuite d'étudier les LCP potentiellement auxétique plus complexes.

Bibliographie

- [1] G.W. Gray et J.W.G. Goodby. *Smectic liquid crystals : textures and structures*. L. Hill, (1984).
- [2] A.M. Donald, A.H. Windle et S. Hanna. *Liquid Crystalline Polymers*. Cambridge Solid State Science. Cambridge University Press, (2006).
- [3] V. Arrighi, J.S. Higgins, L. Abis et R.A. Weiss. Characterization of a main-chain semiflexible liquid crystalline polymer : degree of orientational order. *Polymer* **37**(1), 141–148 (1996).
- [4] W. Maier et A. Saupe. Eine einfache molekular-statistische theorie der nematischen kristallin-flüssigen phase. teil ii. *Zeitschrift für Naturforschung A* **14**(10), 882–889 (1959).
- [5] W. Maier et A. Saupe. Eine einfache molekular-statistische theorie der nematischen kristallin-flüssigen phase. teil ii. *Zeitschrift für Naturforschung A* **15**(4), 287–292 (1960).
- [6] P. A. Lebwohl et G. Lasher. Nematic-liquid-crystal order—a monte carlo calculation. *Physical Review A* **6**(1), 426 (1972).
- [7] S. Dey, D. Agra-Kooijman, W. Ren, P. McMullan, A. Griffin et S. Kumar. Soft Elasticity in Main Chain Liquid Crystal Elastomers. *Crystals* **3**(2), 363–390 (2013).
- [8] K. E. Evans, M. A. Nkansah, I. J. Hutchinson et S. C. Rogers. Molecular network design, (1991).
- [9] W. Yang, Z. M. Li, W. Shi, B. H. Xie et M. B. Yang. On auxetic materials. *Journal of Materials Science* **39**(10), 3269–3279 (2004).
- [10] M. Mir, M. N. Ali, J. Sami et U. Ansari. Review of mechanics and applications of auxetic structures. *Advances in Materials Science and Engineering* **2014** (2014).
- [11] K. K. Saxena, R. Das et E. P. Calius. Three decades of auxetics research- materials with negative poisson's ratio : a review. *Advanced Engineering Materials* **18**(11), 1847–1870 (2016).
- [12] Y. Liu et H. Hu. A review on auxetic structures and polymeric materials. *Scientific Research and Essays* **5**(10), 1052–1063 (2010).
- [13] R. S. Lakes. Foam Structures with a Negative Poisson's Ratio, (1987).
- [14] C. He, P. Liu et A. C. Griffin. Toward negative Poisson ratio polymers through molecular design. *Macromolecules* **31**(9), 3145–3147 (1998).
- [15] P. J. McMullan, S. Kumar et A. C. Griffin. Textile fibres engineered from molecular auxetic polymers. *National Textile Center Annual Report* , 1–10 (2004).
- [16] C. He, P. Liu, A. C. Griffin, C. W. Smith et K. E. Evans. Morphology and deformation behaviour of a liquid crystalline polymer containing laterally attached pentaphenyl rods. *Macromolecular Chemistry and Physics* **206**(2), 233–239 (2005).

- [17] C. He, P. Liu, P. J. McMullan et A. C. Griffin. Toward molecular auxetics : Main chain liquid crystalline polymers consisting of laterally attached para-quaterphenyls. *Physica Status Solidi (B) Basic Research* **242**(3), 576–584 (2005).
- [18] W. Ren. *Structure-property Relations of Siloxane-based Main Chain Liquid Crystalline Elastomers and Related Linear Polymers*. Thèse de Doctorat, Georgia Institute of Technology, (2007).
- [19] W. Ren, P. J. McMullan et A. C. Griffin. Stress-strain behavior in main chain liquid crystalline elastomers : Effect of crosslinking density and transverse rod incorporation on "Poisson's ratio". *Physica Status Solidi (B) Basic Research* **246**(9), 2124–2130 (2009).
- [20] P. Aldred et S. Moratti. Dynamic simulations of potentially auxetic liquid-crystalline polymers incorporating swivelling mesogens. *Molecular Simulation* **31**(13), 883–886 (2005).
- [21] V.K. Thakur et M.R. Kessler. *Liquid Crystalline Polymers : Volume 1–Structure and Chemistry*. Springer International Publishing, (2015).
- [22] V.K. Thakur et M.R. Kessler. *Liquid Crystalline Polymers : Volume 2–Processing and Applications*. Springer International Publishing, (2015).
- [23] M. Newman. *Computational Physics*. (2012).
- [24] D. Sénéchal. *PHQ 405-Méthodes numériques et simulations*. (2016).
- [25] S. Mertens. Computational complexity for physicists. *Computing in Science & Engineering* **4**(3), 31–47 (2002).
- [26] R.H. Landau, M.J. Páez et C.C. Bordeianu. *Computational Physics : Problem Solving with Python*. EBL-Schweitzer. Wiley, (2015).
- [27] I.N. Levine. *Quantum Chemistry*. Number v. 1 in Quantum Chemistry. Allyn and Bacon, (1970).
- [28] T. Engel. *Quantum Chemistry and Spectroscopy*. Always learning. Pearson Education Limited, (2013).
- [29] E.G. Lewars. *Computational Chemistry : Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Springer Netherlands, (2010).
- [30] S. P. McCarthy et A. J. Thakkar. When does the non-variational nature of second-order møller-plesset energies manifest itself ? all-electron correlation energies for open-shell atoms from k to br. *The Journal of chemical physics* **136**(5), 054107 (2012).
- [31] M.P. Allen et D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford Science Publ. Clarendon Press, (1989).
- [32] W. M. Brown, M. K. Petersen, S. J. Plimpton et G. S. Grest. Liquid crystal nanodroplets in solution. *Journal of Chemical Physics* **130**(4) (2009).

- [33] S. Toxvaerd, O. J. Heilmann et J. C. Dyre. Energy conservation in molecular dynamics simulations of classical systems. *The Journal of chemical physics* **136**(22), 224106 (2012).
- [34] B. J. Berne et P. Pechukas. Gaussian model potentials for molecular interactions. *The Journal of Chemical Physics* **56**(8), 4213–4216 (1972).
- [35] J.G. Gay et B.J. Berne. Modification of the overlap potential to mimic a linear site–site potential. *The Journal of Chemical Physics* **74**(6), 3316–3319 (1981).
- [36] R. Berardi, C. Fava et C. Zannoni. A generalized Gay-Berne intermolecular potential for biaxial particles. *Chemical Physics Letters* **236**(4-5), 462–468 (1995).
- [37] R. Berardi, C. Fava et C. Zannoni. A Gay–Berne potential for dissimilar biaxial particles. *Chemical Physics Letters* **297**(1-2), 8–14 (1998).
- [38] S. Plimpton. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular-Dynamics, (1995).
- [39] G. R. Luckhurst, G. R. Luckhurst, R. A. Stephens et R. W. Phippen. The Gay Berne mesogen : a paradigm shift ? *Liquid Crystals* **33**(11-12), 1389–1405 (2006).
- [40] M. R. Wilson. Progress in computer simulations of liquid crystals. *International Reviews in Physical Chemistry* **24**(3-4), 421–455 (2005).
- [41] P. Pasini, S. Žumer et C. Zannoni. *Computer Simulations of Liquid Crystals and Polymers : Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Computational Methods for Polymers and Liquid Crystalline Polymers, Erice, Italy, 16-22 July 2003 00*. NATO science series : Mathematics, physics, and chemistry. Springer, (2005).
- [42] R. Everaers et M. R. Ejtehadi. Interaction potentials for soft and hard ellipsoids. *Physical Review E* **67**(4), 041710 (2003).
- [43] M. Babadi, M. R. Ejtehadi et R. Everaers. Analytical first derivatives of the RE-squared interaction potential. *Journal of Computational Physics* **219**(2), 770–779 (2006).
- [44] E. K. Watkins et W. L. Jorgensen. Perfluoroalkanes : Conformational Analysis and Liquid-State Properties from ab Initio and Monte Carlo Calculations. *The Journal of Physical Chemistry A* **105**(16), 4118–4125 (2001).
- [45] D. Frenkel et B. Smit. *Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications*. Computational science series. Elsevier Science, (2001).
- [46] J. C. Mauro et M. M. Smedskjaer. Statistical mechanics of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **396**, 41–53 (2014).
- [47] A.V. Lyulin, M.S. Al-Barwani, M.P. Allen, M.R. Wilson, I. Neelov et N.K. Allsopp. Molecular dynamics simulation of main chain liquid crystalline polymers. *Macromolecules* **31**(14), 4626–4634 (1998).

- [48] L. He et Y. W. Shen. A molecular dynamics simulation study of semi-flexible main chain liquid crystalline polymers. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM* **761**(1-3), 143–149 (2006).
- [49] J. K. Whitmer, T. F. Roberts, R. Shekhar, N. L. Abbott et J. J. De Pablo. Modeling the polydomain-monodomain transition of liquid crystal elastomers. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* **87**(2), 1–5 (2013).
- [50] G. Skačej et C. Zannoni. Molecular simulations shed light on supersoft elasticity in polydomain liquid crystal elastomers. *Macromolecules* **47**(24), 8824–8832 (2014).
- [51] J. M. Ilnytskyi, M. Saphiannikova, D. Neher et M. P. Allen. Modelling elasticity and memory effects in liquid crystalline elastomers by molecular dynamics simulations. *Soft Matter* **8**(43), 11123–11134 (2012).
- [52] J. M. Ilnytskyi et D. Neher. Structure and internal dynamics of a side chain liquid crystalline polymer in various phases by molecular dynamics simulations : A step towards coarse graining. *Journal of Chemical Physics* **126**(17) (2007).
- [53] D. Chandler. *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford University Press, (1987).
- [54] W. Chen, Y. Zhu, F. Cui, L. Liu, Z. Sun, J. Chen et Y. Li. Gpu-accelerated molecular dynamics simulation to study liquid crystal phase transition using coarse-grained gay-berne anisotropic potential. *PloS one* **11**(3), e0151704 (2016).
- [55] E. Jones, T. Oliphant, P. Peterson et others. SciPy : Open source scientific tools for Python, (2001–).
- [56] S. van der Walt, S. C. Colbert et G. Varoquaux. The numpy array : a structure for efficient numerical computation. *Computing in Science & Engineering* **13**(2), 22–30 (2011).
- [57] W. McKinney et others. Data structures for statistical computing in python. Dans *Proceedings of the 9th Python in Science Conference*, volume 445, 51–56. van der Voort S, Millman J, (2010).
- [58] L. Dalcín, R. Paz et M. Storti. Mpi for python. *Journal of Parallel and Distributed Computing* **65**(9), 1108–1115 (2005).
- [59] L. Dalcín, R. Paz, M. Storti et J. D’Elía. Mpi for python : Performance improvements and mpi-2 extensions. *Journal of Parallel and Distributed Computing* **68**(5), 655–662 (2008).
- [60] L. D. Dalcin, R. R. Paz, P. A. Kler et A. Cosimo. Parallel distributed computing using python. *Advances in Water Resources* **34**(9), 1124–1139 (2011).
- [61] J. D. Hunter. Matplotlib : A 2d graphics environment. *Computing In Science & Engineering* **9**(3), 90–95 (2007).
- [62] A. Stukowski. Visualization and analysis of atomistic simulation data with ovito—the open visualization tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **18**(1), 015012 (2009).

- [63] F. Neese. The orca program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science* **2**(1), 73–78 (2012).
- [64] T. H. Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of chemical physics* **90**(2), 1007–1023 (1989).
- [65] S. Grimme. Improved second-order møller–plesset perturbation theory by separate scaling of parallel-and antiparallel-spin pair correlation energies. *The Journal of chemical physics* **118**(20), 9095–9102 (2003).
- [66] J. Antony et S. Grimme. Is spin-component scaled second-order møller- plesset perturbation theory an appropriate method for the study of noncovalent interactions in molecules ? *The Journal of Physical Chemistry A* **111**(22), 4862–4868 (2007).
- [67] M. Feyereisen, G. Fitzgerald et A. Komornicki. Use of approximate integrals in ab initio theory. an application in mp2 energy calculations. *Chemical Physics Letters* **208**(5), 359–363 (1993).
- [68] C.J. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry : Theories and Models*. Wiley, (2005).
- [69] E. De Miguel, L. F. Rull, M. K. Chalam et K. E. Gubbins. Liquid crystal phase diagram of the gay-berne fluid. *Molecular Physics* **74**(2), 405–424 (1991).
- [70] L. M. Stimson et M. R. Wilson. Molecular dynamics simulations of side chain liquid crystal polymer molecules in isotropic and liquid-crystalline melts. *Journal of Chemical Physics* **123**(3), 0–10 (2005).
- [71] H. Fukunaga, J. I. Takimoto et M. Doi. Molecular dynamics simulation study on the phase behavior of the Gay-Berne model with a terminal dipole and a flexible tail. *Journal of Chemical Physics* **120**(16), 7792–7800 (2004).
- [72] N. J. Mottram et C. J. P. Newton. Introduction to q-tensor theory. *arXiv preprint arXiv :1409.3542* (2014).
- [73] R. Eppenga et D. Frenkel. Monte carlo study of the isotropic and nematic phases of infinitely thin hard platelets. *Molecular physics* **52**(6), 1303–1334 (1984).
- [74] M. F. Palermo, A. Pizzirusso, L. Muccioli et C. Zannoni. An atomistic description of the nematic and smectic phases of 4-n-octyl-4 cyanobiphenyl (8cb). *The Journal of chemical physics* **138**(20), 204901 (2013).
- [75] Y. Olivier, L. Muccioli et C. Zannoni. Quinquephenyl : The simplest rigid-rod-like nematic liquid crystal, or is it ? an atomistic simulation. *ChemPhysChem* **15**(7), 1345–1355 (2014).
- [76] V. Calandrini, E. Pellegrini, P. Calligari, K. Hinsén et G. R. Kneller. nmoldyn-interfacing spectroscopic experiments, molecular dynamics simulations and models for time correlation functions. *École thématique de la Société Française de la Neutronique* **12**, 201–232 (2011).
- [77] F. Porzio, E. Levert, R. Vadnais et A. Soldera. New insights into the thermal stability of the smectic c phase. *The Journal of Physical Chemistry B* **118**(14), 4037–4043 (2014).

- [78] Wikipedia. Log-normal distribution — Wikipedia, the free encyclopedia, (2017). [En ligne ; lue le 14 septembre 2017].
- [79] M. R. Wilson. Molecular dynamics simulations of flexible liquid crystal molecules using a gay-berne/lennard-jones model. *The Journal of chemical physics* **107**(20), 8654–8663 (1997).
- [80] M. Tokita et J. Watanabe. Several Interesting Fields Exploited through Understanding of Polymeric Effects on Liquid Crystals of Main-Chain Polyesters. *Polymer Journal* **38**(7), 611–638 (2006).